



SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

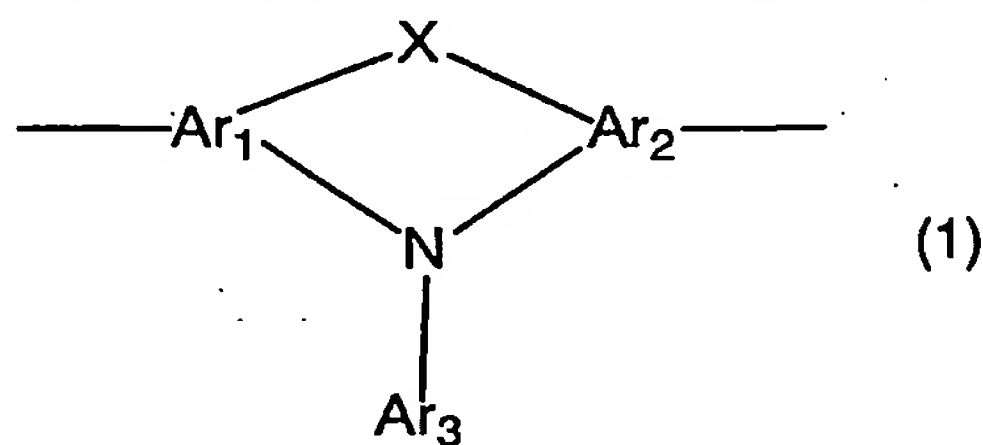
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物と3重項励起状態からの発光を示す金属錯体とを含有することを特徴とする錯体組成物、および式(1)で示される繰り返し単位と3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を含み、固体状態で可視の発光を示すことを特徴とする高分子錯体化合物



(ここで、 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ独立に3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表し、 Ar_3 は、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、該 Ar_3 は、環上にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、およびシアノ基からなる群から選ばれる基を有する。 X は単結合または連結基を表す)。

明 細 書

錯体組成物、高分子錯体化合物および高分子発光素子

5 技術分野

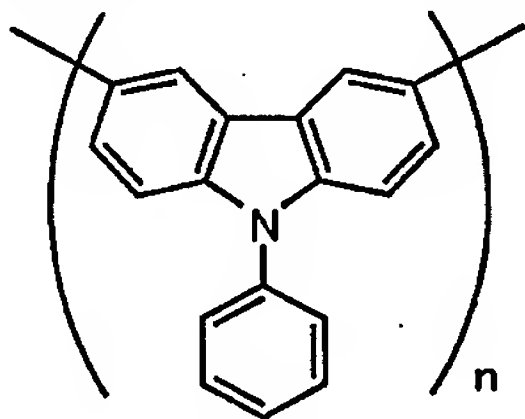
本発明は錯体組成物、高分子錯体化合物および高分子発光素子（以下、高分子LEDということがある。）に関する。

背景技術

発光素子の発光層に用いる発光材料として、3重項励起状態からの発光を示す
10 金属錯体（以下、3重項発光錯体ということがある）を発光層に用いた素子が発光効率が高いことが知られている。

3重項発光錯体としては、例えば、トリ（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体Ir(ppy)₃、(Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999))、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル2, 1H, 23H-白金(I I)ポルフィン、PtOEP(Nature, 395, 15
15 1 (1998))等が知られている。

そして、素子の特性を向上させるため、繰り返し単位として、窒素原子上にフェニル基を持つカルバゾールジイル基を有する、下式で示されるポリ(N-フェニルカルバゾール)を、上記3重項発光錯体(Ir(ppy)₃ またはPtOEP)に加えた錯体組成物である3重項発光材料を発光層に用いることが開示されている。
20 。（特開2003-7467号）。



しかしながら、上記3重項発光材料を用いて発光層を成膜すると、発光素子における発光輝度、発光効率、駆動電圧などにつき、所期の性能を安定的に発揮できないという問題があった。

25 発明の開示

本発明の目的は、繰り返し単位としてカルバゾールジイル基を有する 3 重項発
光材料であって、該発光材料を用いて発光素子の発光層を成膜した場合に、該素
子が所期の性能を安定的に発揮することができる発光材料を提供することにある

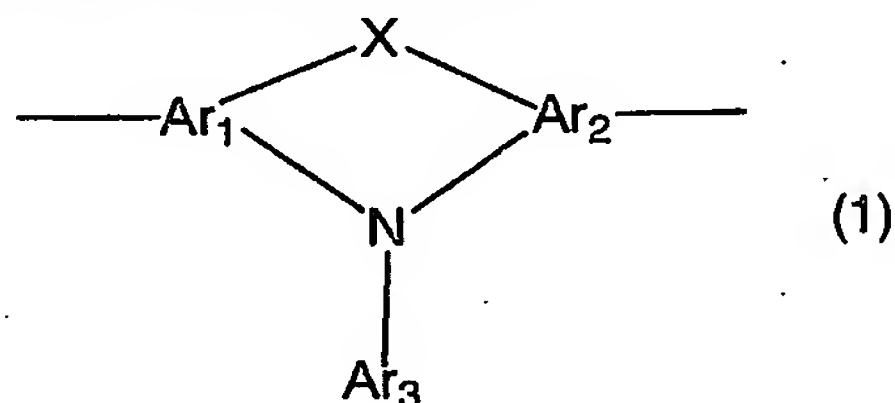
5 本発明者らは上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、

〔1〕 繰り返し単位として、窒素原子上に芳香族炭化水素基または複素環基を持
ち、これらの環上に、置換基を有するという置換カルバゾールジイル基を含む高
分子化合物と、 3 重項発光錯体とを含有する錯体組成物、あるいは

10 〔2〕 繰り返し単位として上記置換カルバゾールジイル基を含み、かつ 3 重項発
光錯体構造を含む高分子錯体化合物

を用いて発光素子の発光層を成膜すると、該素子が所期の性能を安定的に発揮す
ることができることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、 下式 (1) で示される繰り返し単位を含む高分子化合
物と 3 重項励起状態からの発光を示す金属錯体とを含有することを特徴とする錯
15 体組成物に関するものである。



ここで、 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ独立に 3 価の芳香族炭化水素基また
は 3 価の複素環基を表し、 Ar_3 は、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、
該 Ar_3 は、環上にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリ
20 ル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基
、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリ
ールアミノ基、1 価の複素環基、およびシアノ基からなる群から選ばれる基を有
する。X は単結合または連結基を表す。

また、本発明は、式 (1) で示される繰り返し単位と 3 重項励起状態からの発
25 光を示す金属錯体構造とを含み、固体状態で可視の発光を有することを特徴とす

る高分子錯体化合物に関するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の錯体組成物 1 の薄膜 PL スペクトルである。

図 2 は、本発明の錯体組成物 3 の薄膜 PL スペクトルである。

5 図 3 は、本発明の錯体組成物 4 の薄膜 PL スペクトルである。

図 4 は、本発明の実施例 3 の素子構造である。

図 5 は、本発明の実施例 3 および 4 の電流密度－外部量子収率特性である。

図 6 は、本発明の実施例 5 の電流密度－外部量子収率特性である。

図 7 は、本発明の実施例 6 の電流密度－外部量子収率特性である。

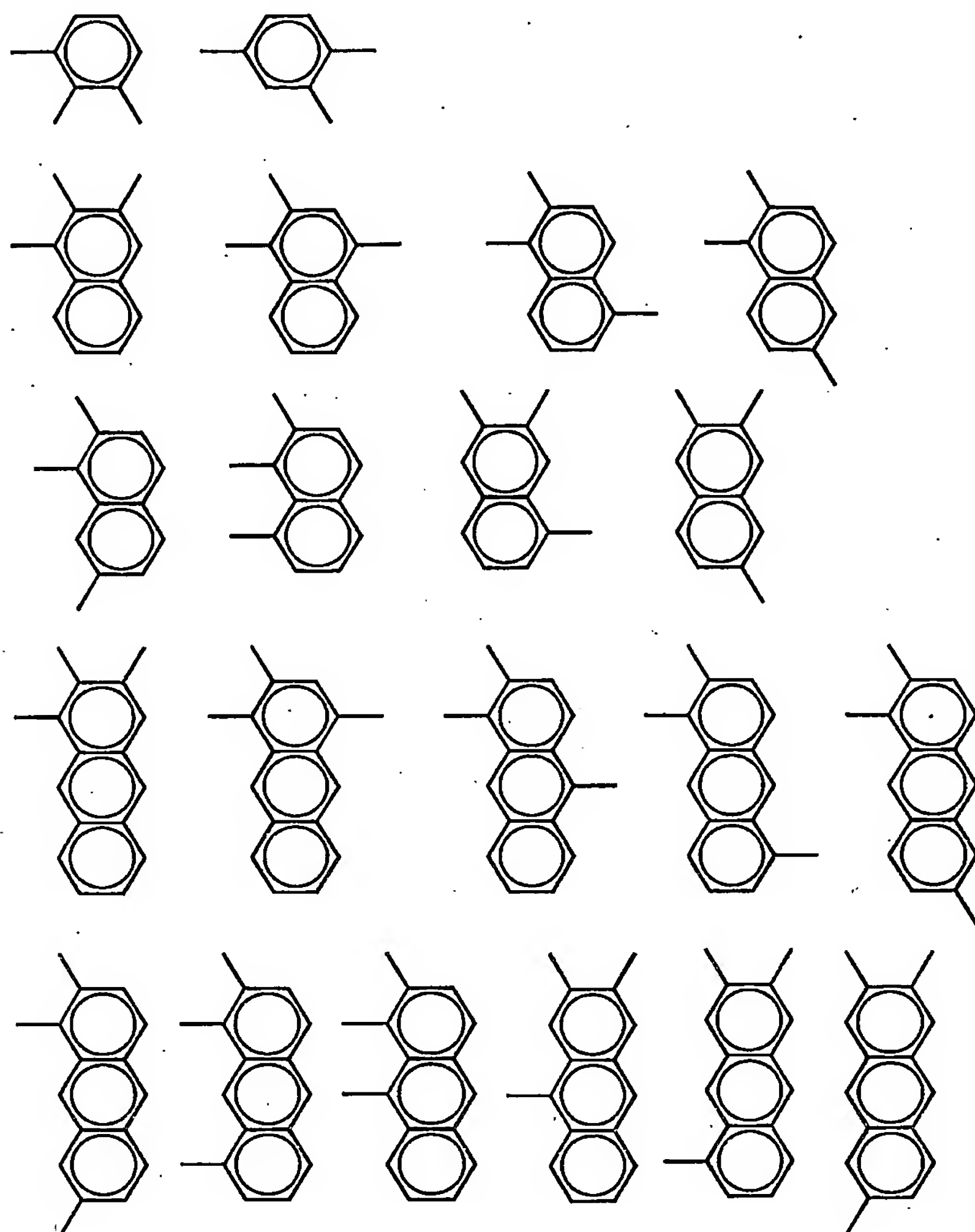
10

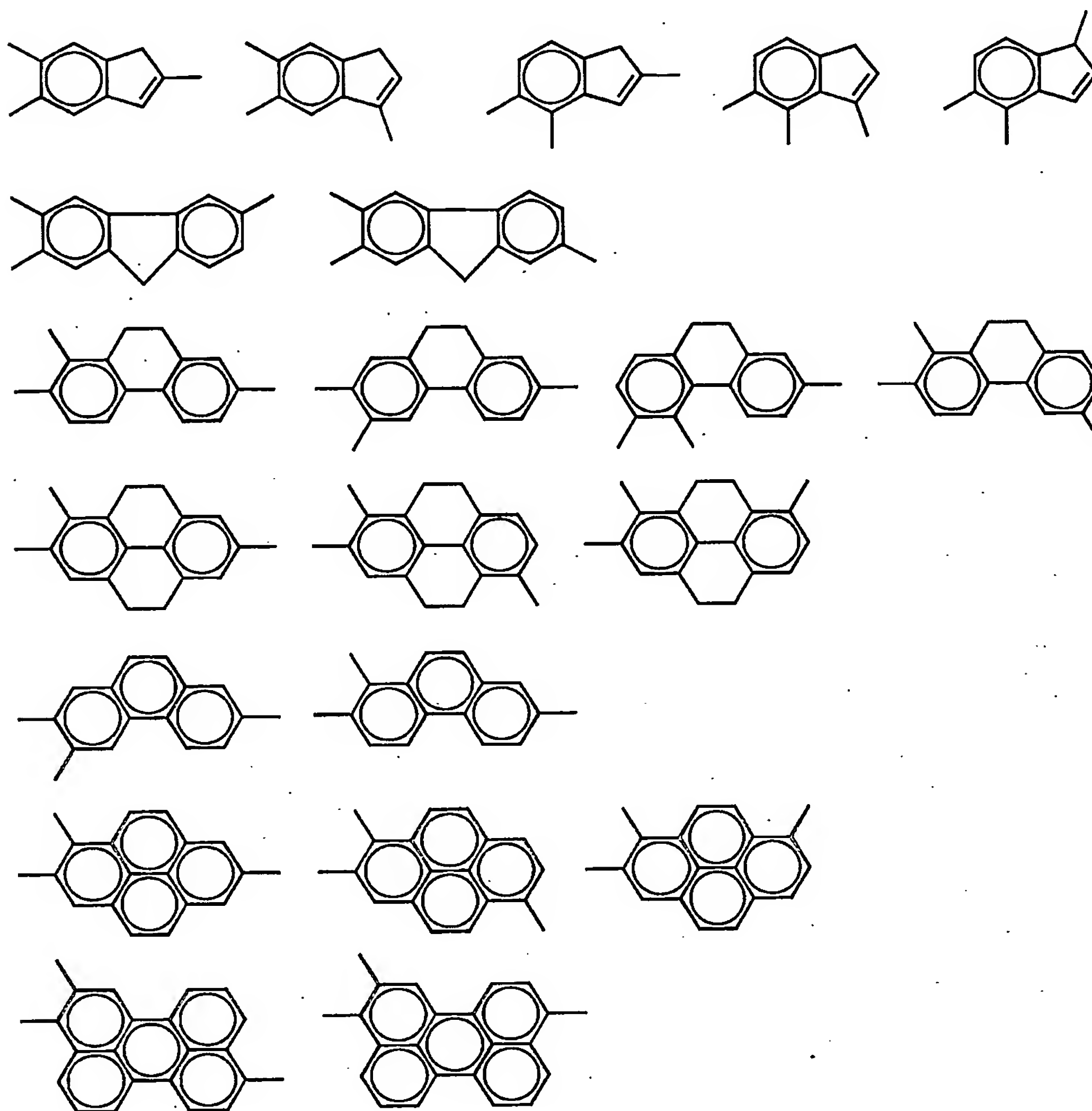
発明を実施するための最良の形態

本発明の錯体組成物は、式 (1) で示される繰り返し単位を含む高分子化合物と、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体とを含有する。

式 (1) 中、 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ独立に3価の芳香族炭化水素基
15 または3価の複素環基を表す。

ここに3価の芳香族炭化水素基とは、ベンゼン環または縮合環から水素原子3個を除いた残りの原子団をいい、3価の芳香族炭化水素基としては、例えば以下の基が例示される。





なお、上記の 3 価の芳香族炭化水素基は芳香族環上に 1 個または 2 個以上の置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基またはシアノ基が例示される。

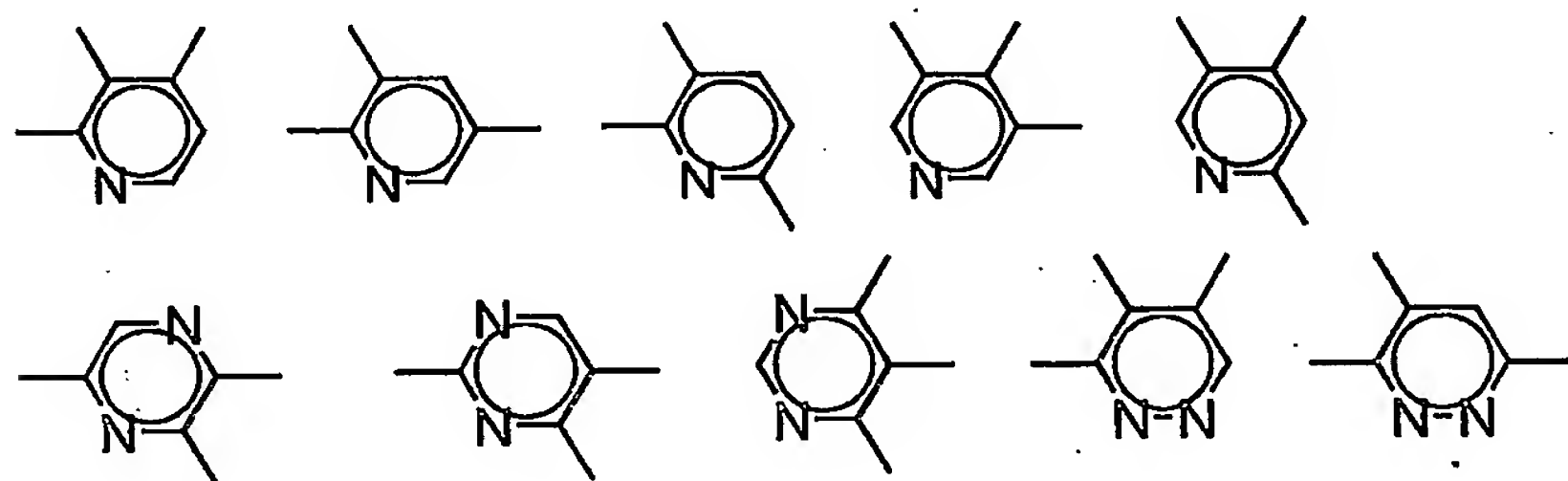
3価の芳香族炭化水素基の環を構成する炭素原子の数は、通常6～60、好ましくは6～20である。

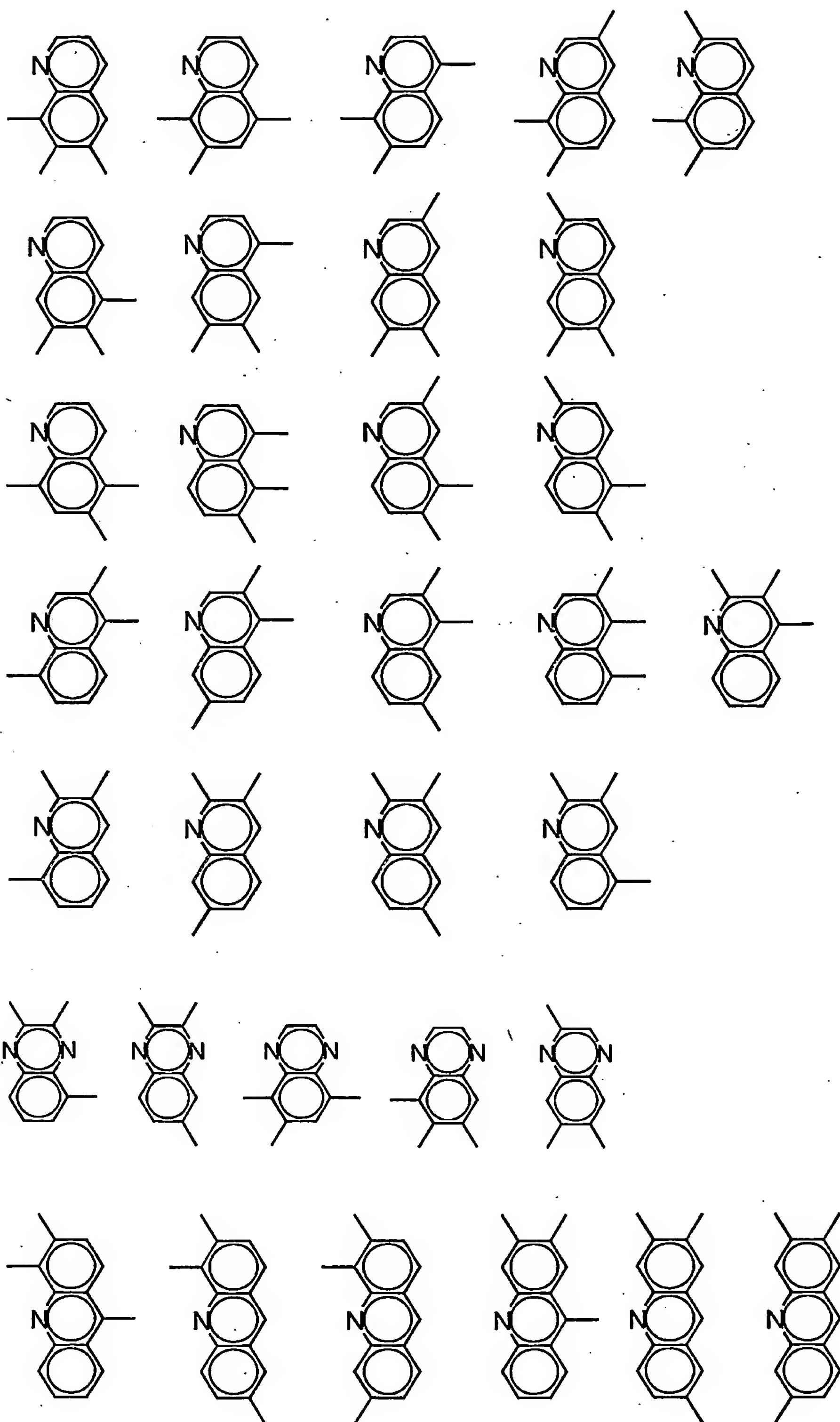
また、3価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子3個を除いた残りの原子団をいう。

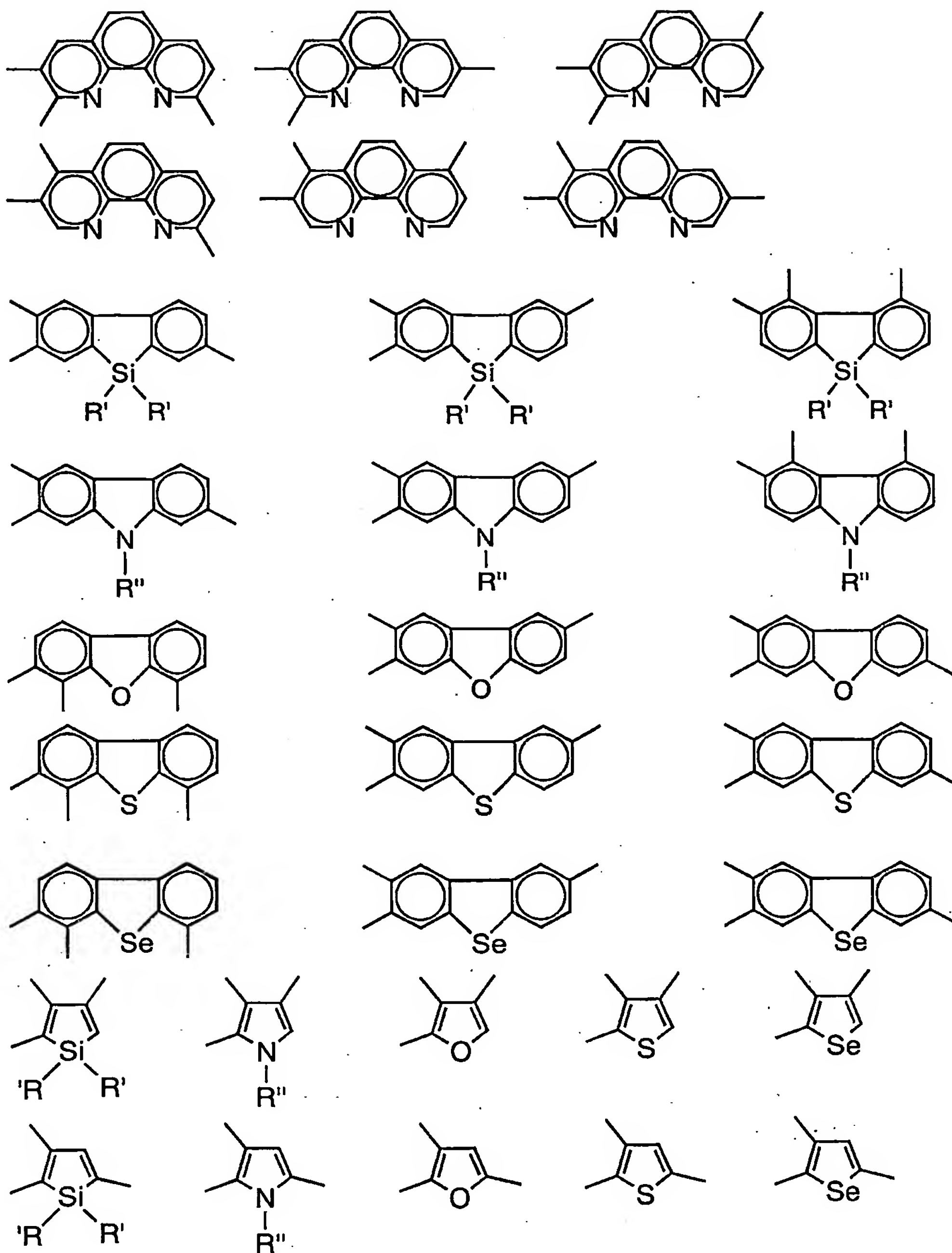
- 5 ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

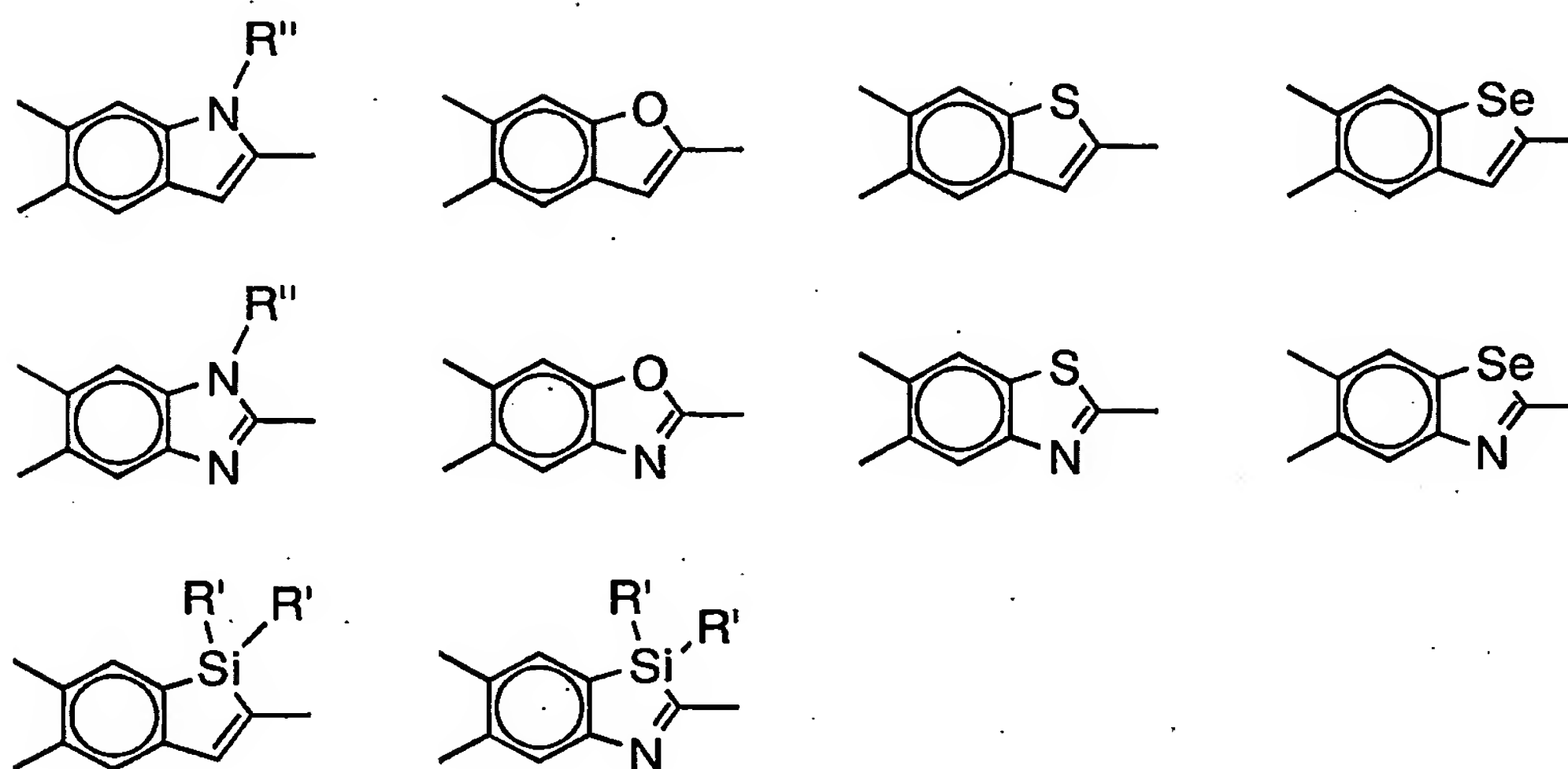
3価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

10









なお、上記の 3 価の複素環基は環上に 1 個または 2 個以上の置換基を有してい
 てもよく、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキ
 5 ルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基
 、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールア
 ルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド
 基、イミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シ
 リルアミノ基、1 価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基ま
 10 たはシアノ基が例示される。

3 価の複素環基の環を構成する炭素原子の数は、通常 4 ~ 6 0、好ましくは 4
 ~ 2 0 である。

上記式中、R' はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素、臭
 素、よう素）、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基
 15 、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリ
 ルアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアル
 キルアミノ基、アシルオキシ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールア
 ルキニル基、1 価の複素環基またはシアノ基を示す。

R'' はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基
 20 、置換シリル基、アシル基、または 1 価の複素環基を示す。

ここに、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～60程度であり、具体的には、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、i-プロピルシリル基、ブチルシリル基、i-ブチルシリル基、t-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル

基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニ
ルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシ
リル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリ
ル基、i-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジ
5 メチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプ
チルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシル-ジメ
チルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジ
メチルオクチル-ジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ
、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシ
10 ルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジ
メチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-
エチルヘキシル-ジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチ
ルオクチル-ジメチルシリル基が好ましい。

アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキル
15 アミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常1~40程度であり、
具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルア
ミノ基、プロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチ
ルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シク
ロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシ
20 ルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミ
ノ基、ラウリルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基
、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-
ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

アリール基は、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェニル基、
25 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基 ($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であるこ
とを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフ
チル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、
 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。

アリールオキシ基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

5 アリールアルキル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

10 アリールアルコキシ基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

15 アリールアルケニル基は、炭素数は通常8～60程度であり、具体的にはcis-フェニルアルケニル基、trans-フェニルアルケニル基、cis-トリルアルケニル基、trans-トリルアルケニル基、cis-1-ナフチルアルケニル基、trans-1-ナフチルアルケニル基、cis-2-ナフチルアルケニル基、trans-2-ナフチルアルケニル基などが例示される。

20 アリールアルキニル基は、炭素数は通常8～60程度であり、具体的にはフェニルアルキニル基、トリルアルキニル基、1-ナフチルアルキニル基、2-ナフチルアルキニル基などが例示される。

25 アリールアミノ基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミ

ノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル) アミノ基が好ましい。

1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常4~60程度であり、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

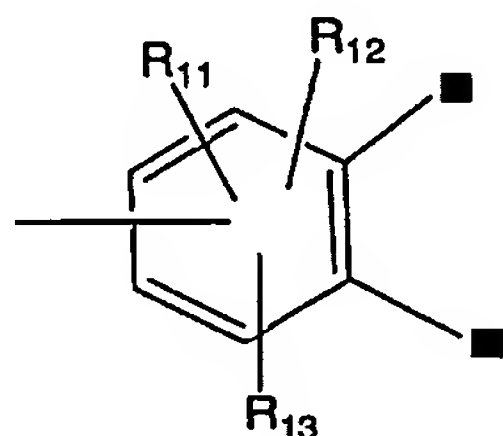
有機溶媒への溶解性を高めるためには、 Ar_1 、 Ar_2 が置換基を有することが好ましく1つ以上に環状または長鎖のあるアルキル基、アルコキシ基が含まれることが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ペンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基が例示される。

また、2つの置換基が連結されて環を形成していても良い。さらに、アルキル鎖の一部の炭素原子がヘテロ原子を含む基で置き換えられていてもよく、それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

さらに、アリール基や複素環基は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

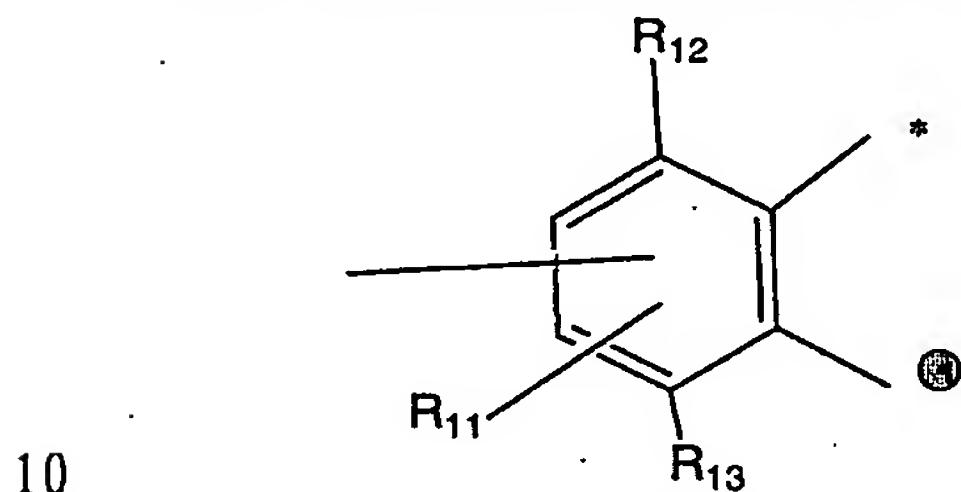
Ar_1 および Ar_2 の両方が3価の芳香族炭化水素基であることが好ましく、両方が単環性の3価の芳香族炭化水素基であることがより好ましい。

また、単環性の3価の芳香族炭化水素基のなかでは、下式で表されるものが好ましく、



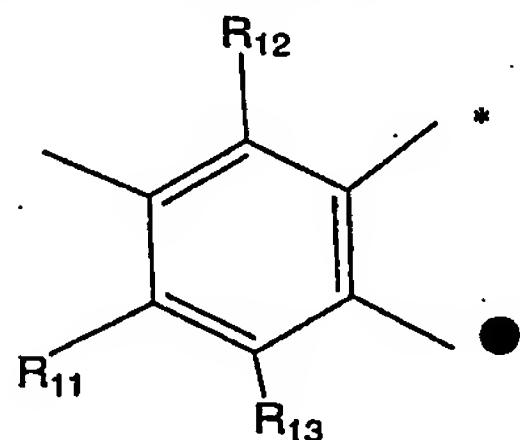
- 〔式中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基またはシアノ基を表し、■はNまたはXと結合していることを表す〕

下式で表されるものがより好ましく、



〔式中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} はそれぞれ独立に、前記と同じ意味を表し、*はXと結合していることを表し、●はNと結合していることを表す。〕

下式で表されるものがさらに好ましい。



- 15 〔式中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} はそれぞれ独立に、前記と同じ意味を表す。*および●は前記と同じ意味を表す。〕

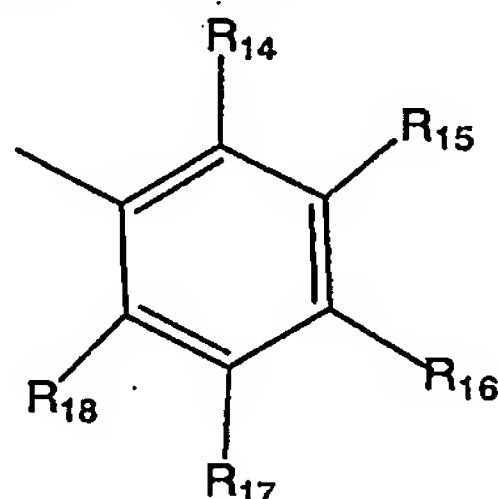
ここに、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} におけるハロゲン原子およびそれぞれの基の定義、具体例は前記 Ar_1 上に有していても良い基のそれらと同じである。

- 20 式(1)中、 Ar_3 は、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、該 Ar_3 は、環上にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アル

キルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリール
 アルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ
 基、1価の複素環基、およびシアノ基からなる群から選ばれる基を有する。これ
 らの基礎のなかで、成膜に使用する有機溶媒への溶解性を高めるためには、アル
 キル基、アルコキシ基が好ましい。該 Ar_3 が環上に有するそれぞれの基
 の定義、具体例は前記 Ar_1 上に有していても良い基のそれらと同じである。

ここに芳香族炭化水素基としては、炭素数は通常6～60程度であり、好まし
 くは6～20であり、具体的には、環状に上記の基を有するフェニル基、ナフチ
 ル基等が挙げられる。

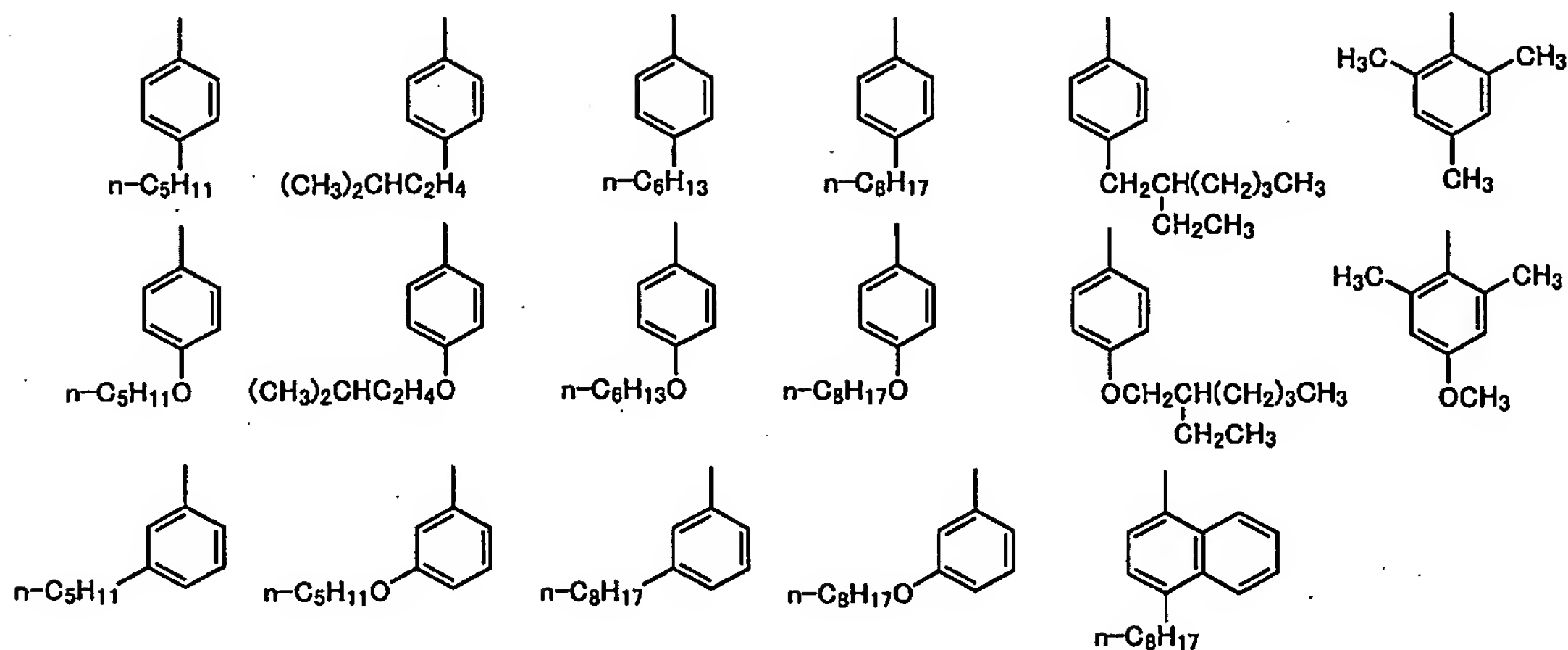
芳香族炭化水素基が、下式で表されるものであることが好ましい。



[式中、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} および R_{18} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル
 基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、ア
 リール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、ア
 リールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環
 基またはシアノ基を表すが、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} の少なくとも一つは水素原
 子ではない。]

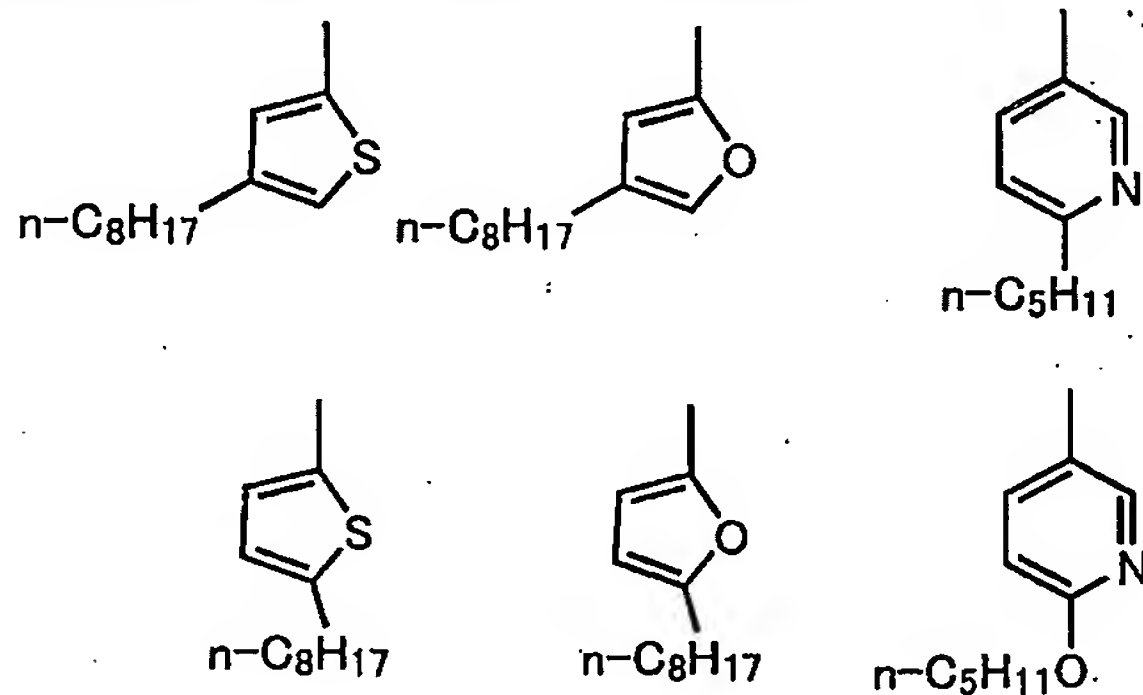
ここに、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} および R_{18} のそれぞれの基の定義、具体
 例は前記 Ar_1 上に有していても良い基のそれらと同じで
 ある。

より具体的には、下式のものが挙げられる。



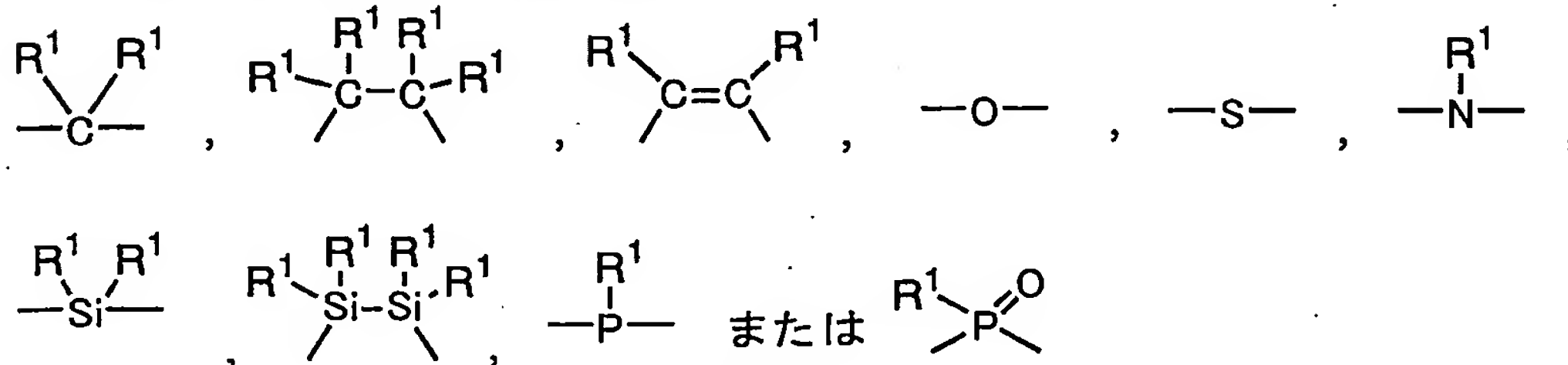
また、複素環基としては、炭素数は通常 4～60 程度であり、好ましくは 4～20 であり、具体的には、環状に上記の基を有するチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基が挙げられる。

より具体的には、下式のものが挙げられる。



上式(1)中、Xは単結合または連結基を表す。

ここに、連結基としては、例えば、下式のものが挙げられる。



(式中 R^1 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、ア

リールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシルオキシ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基またはシアノ基を表す。)

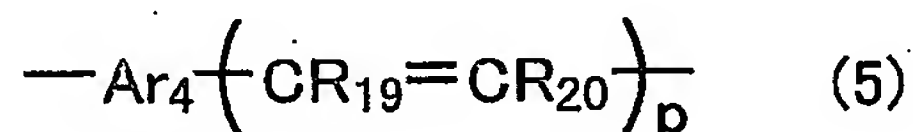
- 5 ここに、 R^1 におけるハロゲン原子、それぞれの基の定義、具体例は前記 Ar_1 上に有していても良い基のそれらと同じである。

Xとしては、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ が好ましく、単結合がより好ましい。

- 式(1)の繰り返し単位を有する高分子化合物を用いて発光素子の発光層を成膜すると、該素子は、発光輝度、発光効率、駆動電圧など所期の性能を安定的に
10 発揮することができる。

特に、成膜の方法として、塗布法を用いた場合には、所期の性能を安定的に発揮することができるとともに、優れた成膜性、例えば、均一で、層表面の粗さの小さい発光層を簡便に成膜でき、好ましい。

- 本発明の錯体組成物に用いる高分子化合物は、一般式(1)で示される繰り返し単位以外に、一般式(5)で示される繰り返し単位を含んでいることが望ましい。
15



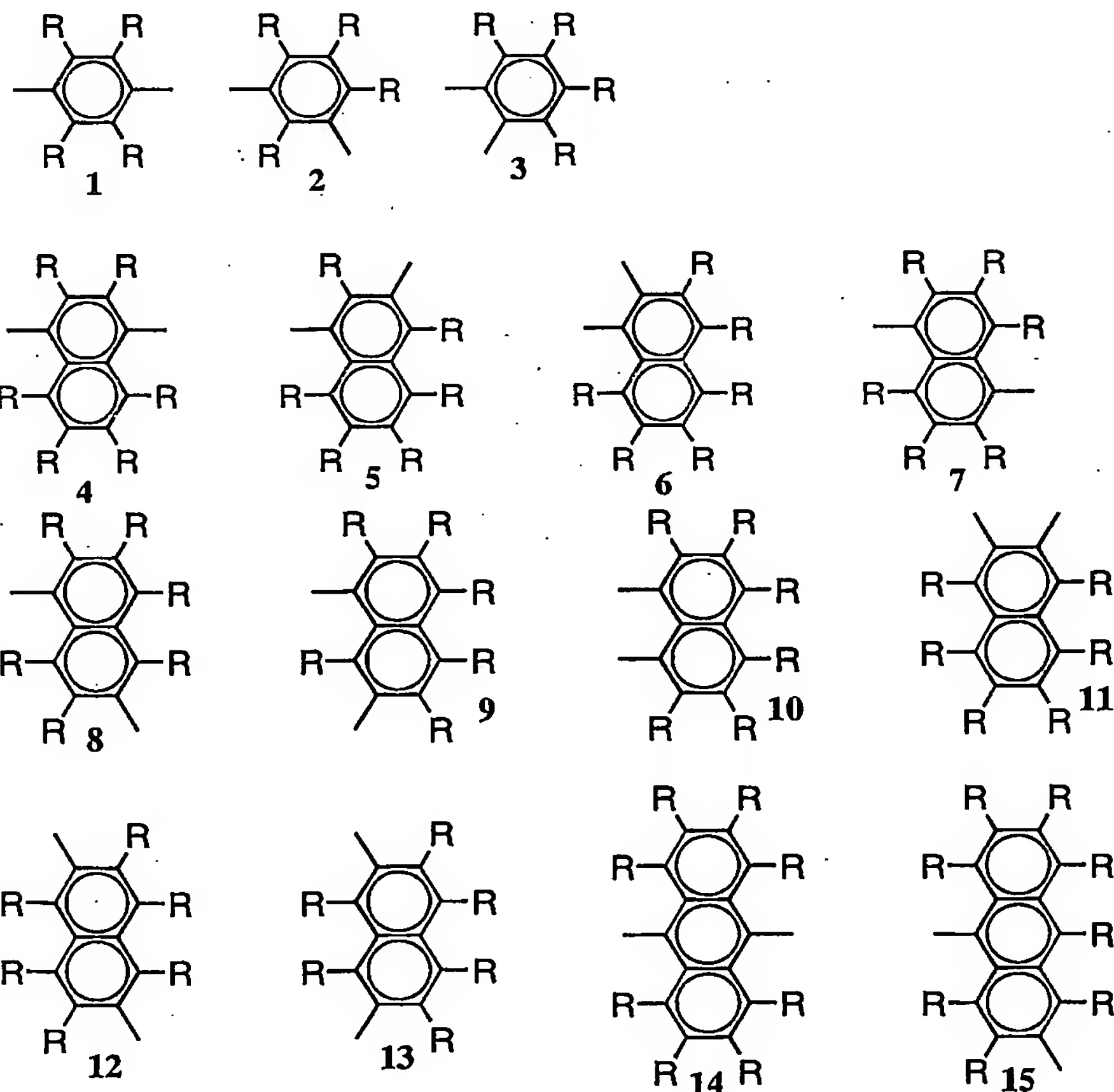
- 上記一般式(5)における Ar_4 は、アリーレン基または2価の複素環基である。該 Ar_4 はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、
20 アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、シアノ基等の置換基を有していてもよい。該 Ar_4 は3重項発光を阻害しないものが好ましい。

- 上記の置換基の定義、具体例は前記 Ar_1 上に有していても良い基のそれらと同じである。
25

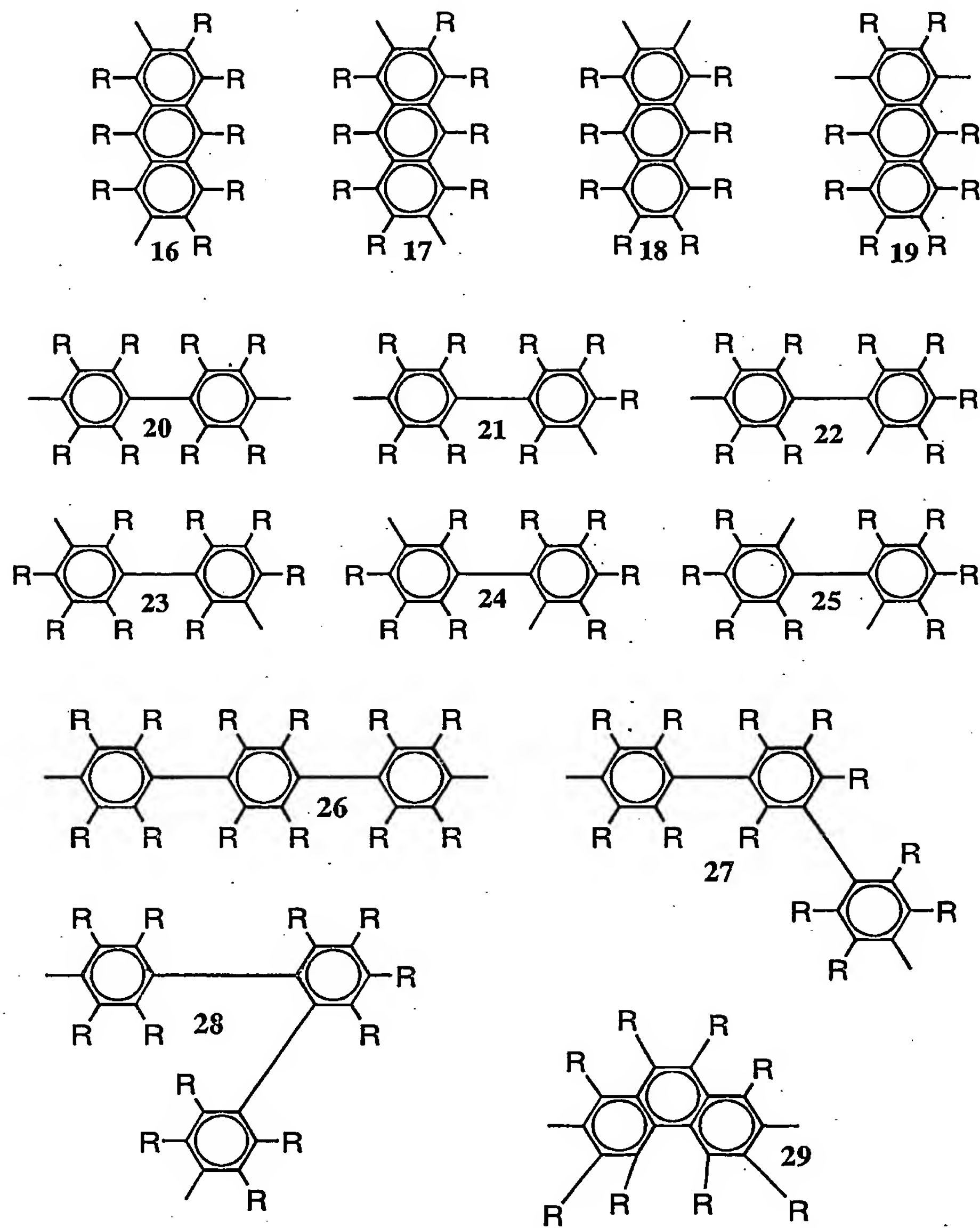
Ar_4 としては、従来からEL発光性材料として利用されてきたすべての材料に含まれるアリーレン基または2価の複素環基であってもよく、3重項発光を

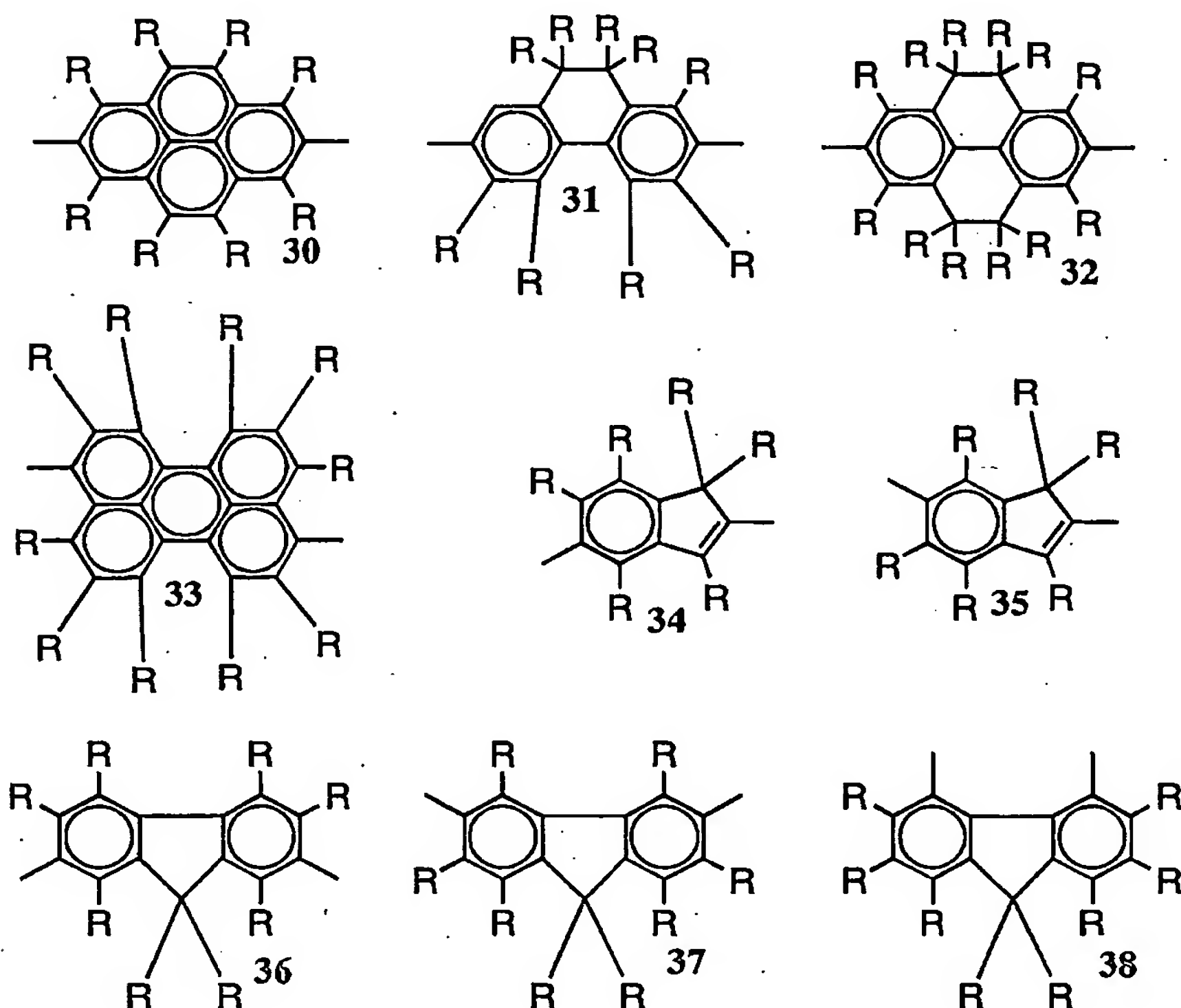
阻害しないモノマーであれば好ましい。これらの材料は例えば、W099/12989 W000/55927 W001/49769A1 W001/49768A2、W098/06773 US5,777,070 W099/54385 W000/46321 US6,169,163B1に開示されている。

- アリーレン基は、ベンゼン環、縮合環を持つもの、独立したベンゼン環または縮合環が2個直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含まれ、フェニレン基（例えば、下図の式1～3）、ナフタレンジイル基（下図の式4～13）、アントラセニレン基（下図の式14～19）、ピフェニレン基（下図の式20～25）、トリフェニレン基（下図の式26～28）、縮合環化合物基（下図の式29～38）などが例示される。
- 10 環を構成する炭素原子の数は通常6～60程度、好ましくは6～20である。



19





2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は、通常4～60、好ましくは4～20である。なお2価の複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

- 10 ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジンジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリンジイル基（下図の式69～72）、ビピリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。
- 15 ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下図の式79～93）。また、窒素原子を含む式82～84のカルバゾー

ルやトリフェニルアミンジイル基などの芳香族アミンモノマーを有していることが発光効率の点で望ましい。

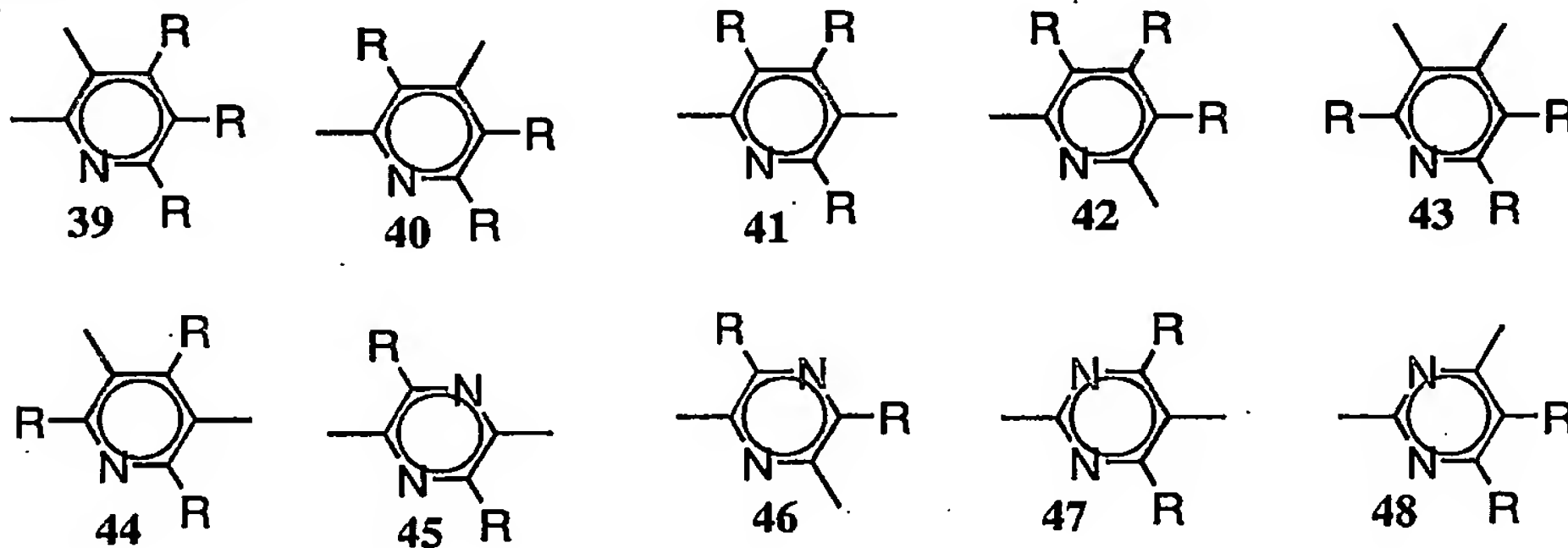
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基：（下図の式94～98）が挙げられる。

- 5 ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素環基：（下図の式99～109）、ベンゾチアジアゾール-4,7-ジイル基やベンゾオキサジアゾール-4,7-ジイル基などが挙げられる。

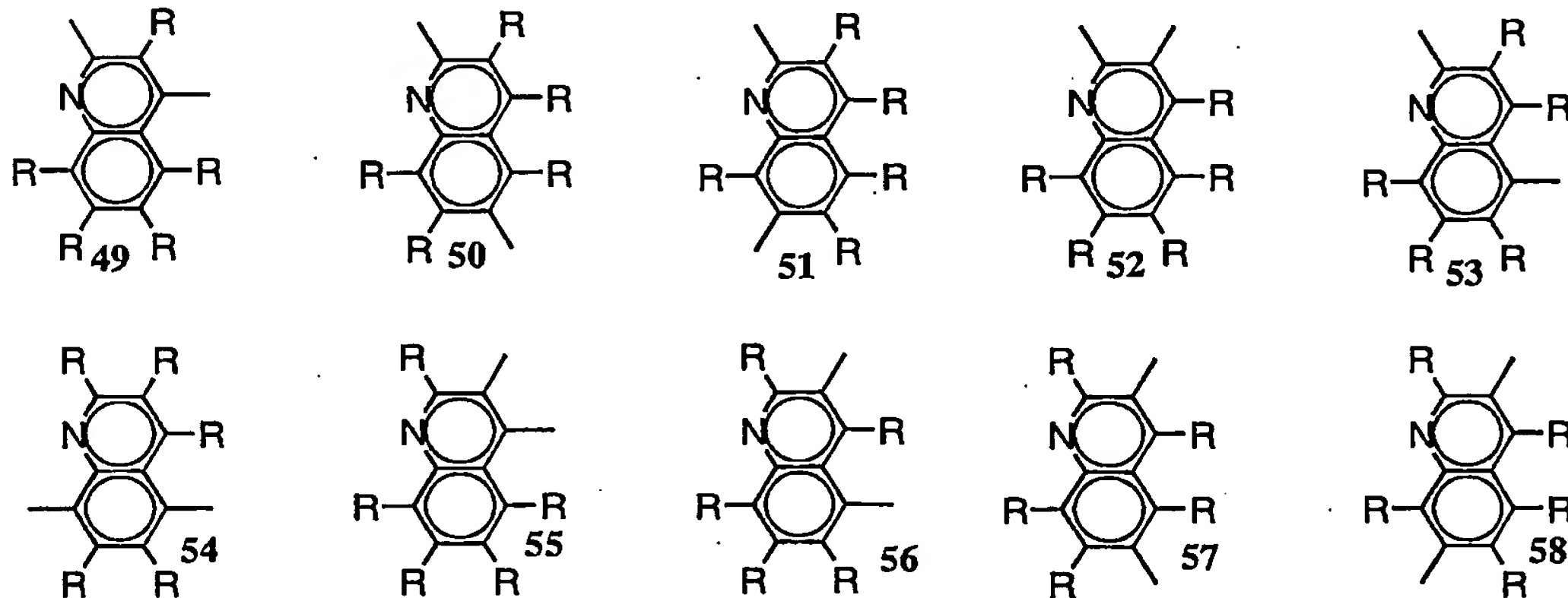
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し2量体やオリゴマーになっている基：（下図の式1

- 10 10～118）が挙げられる。

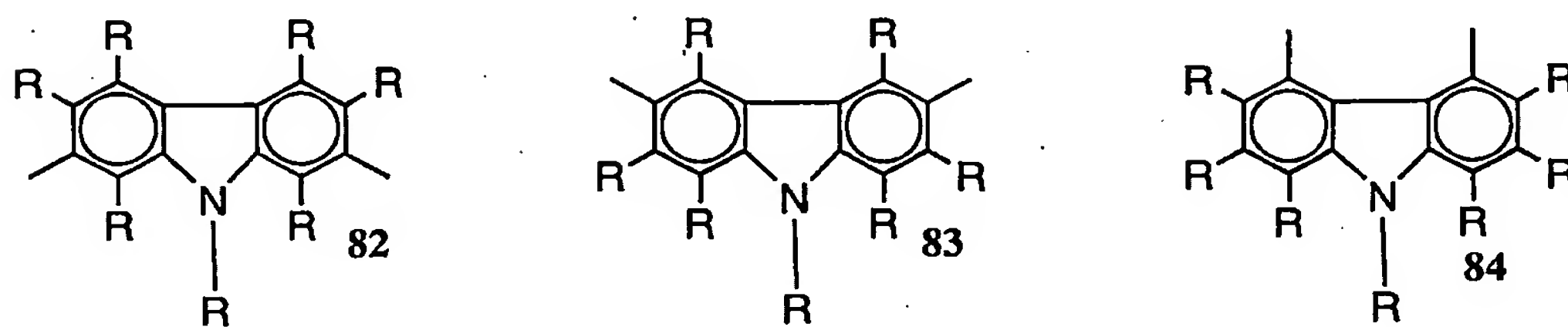
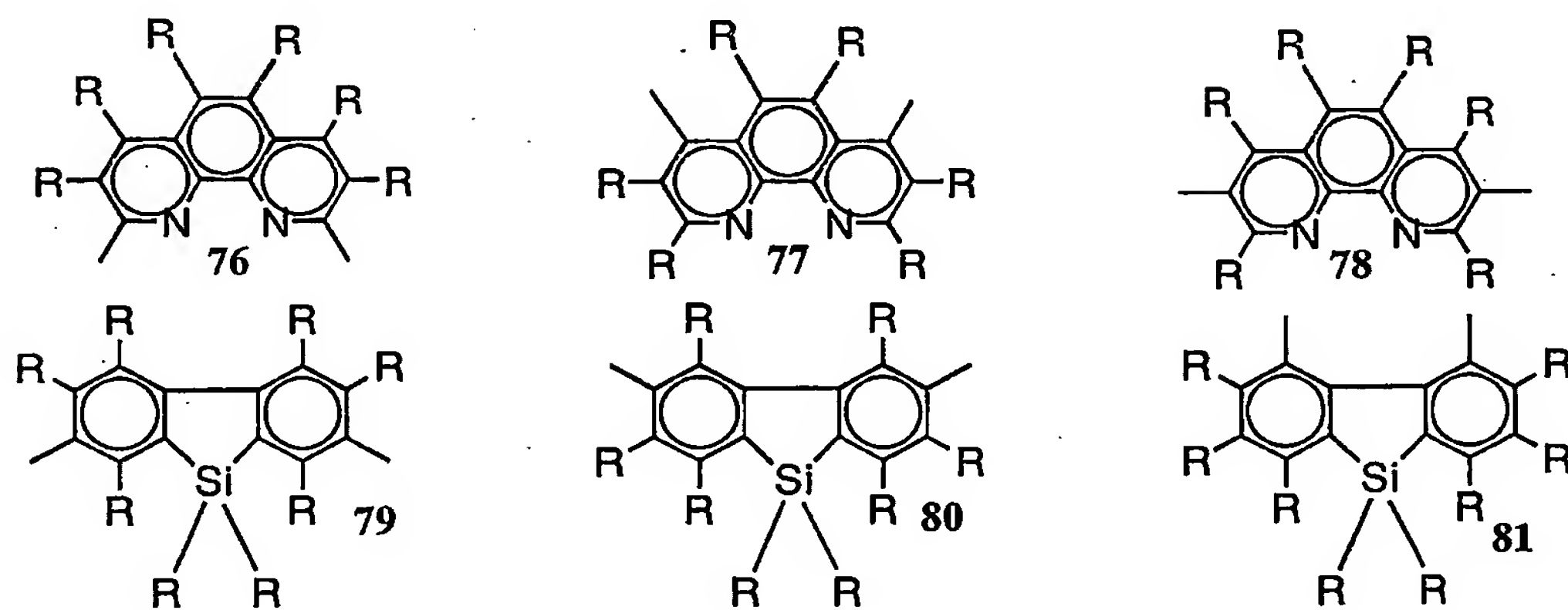
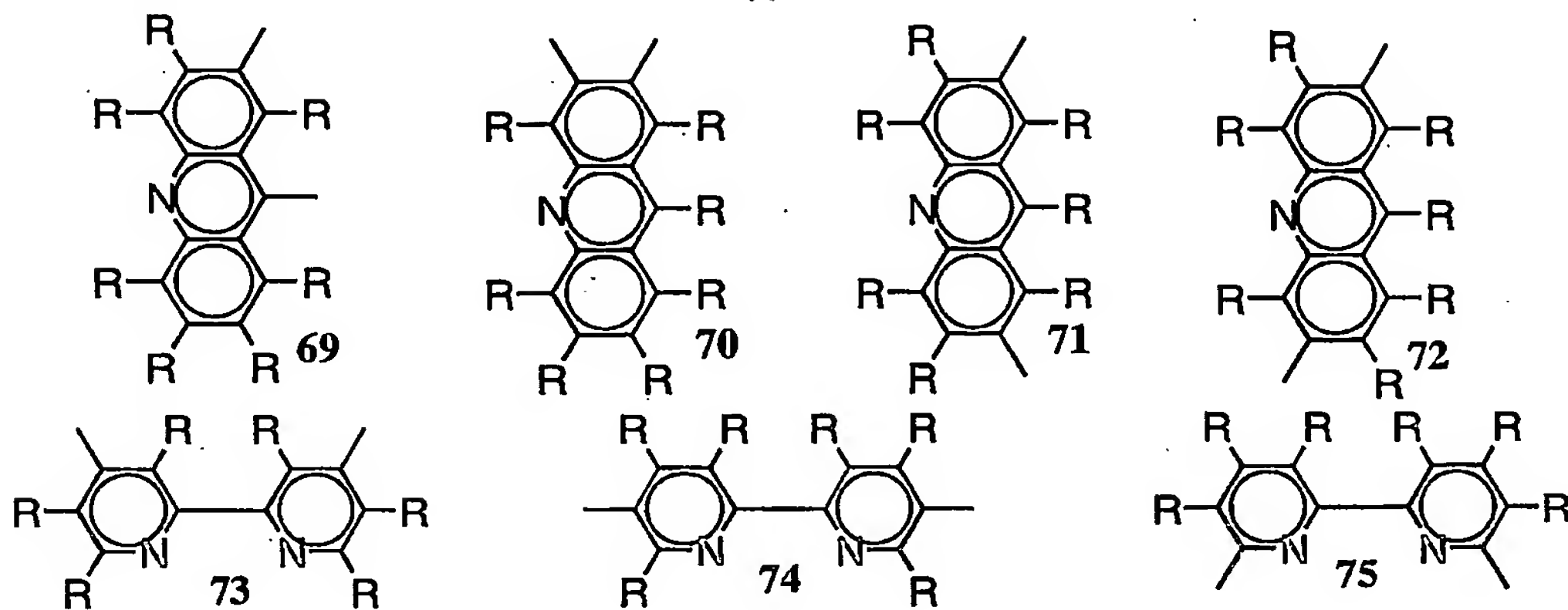
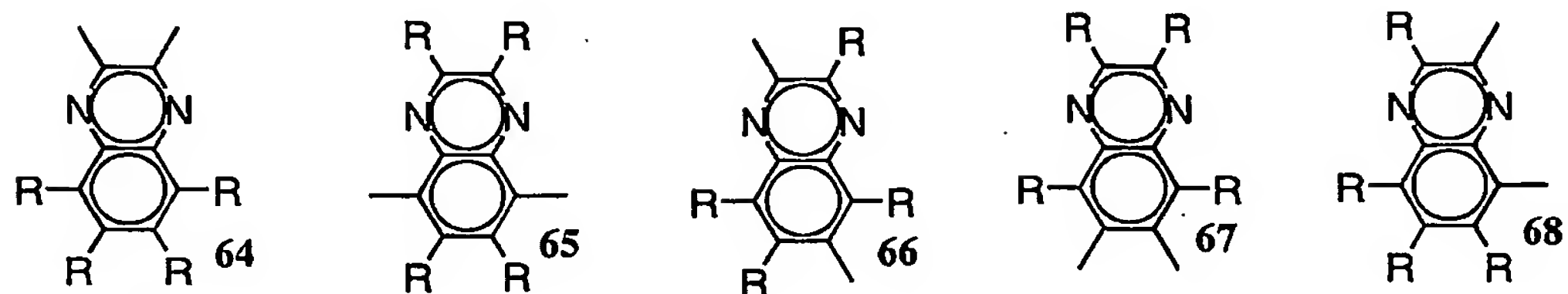
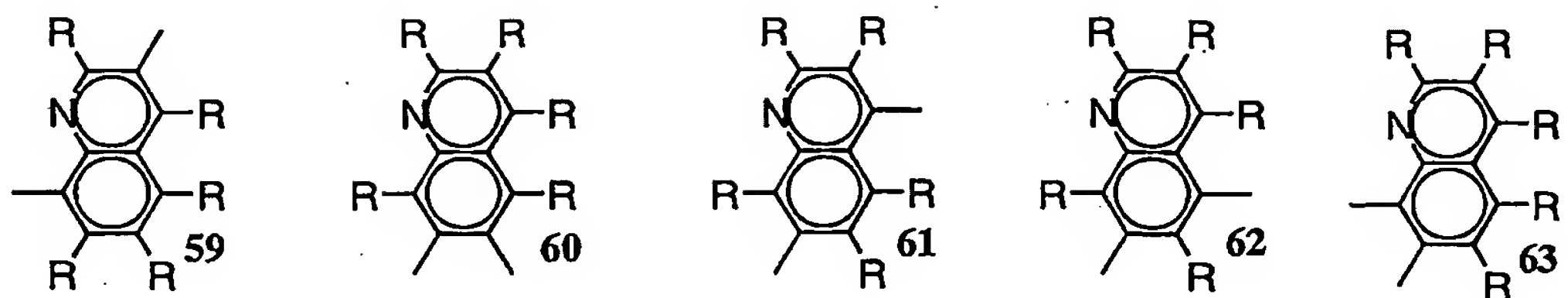
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：（下図の式112～118）が挙げられる。

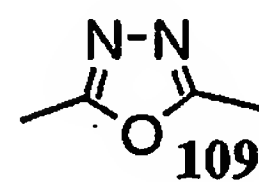
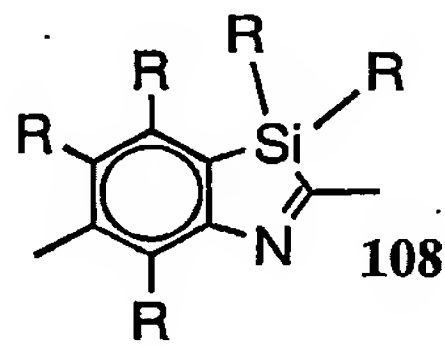
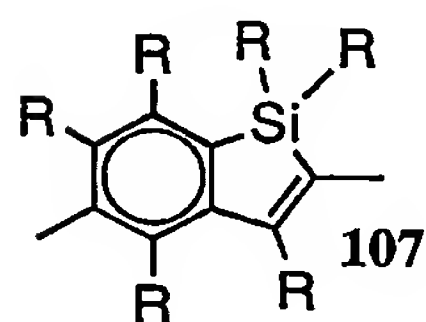
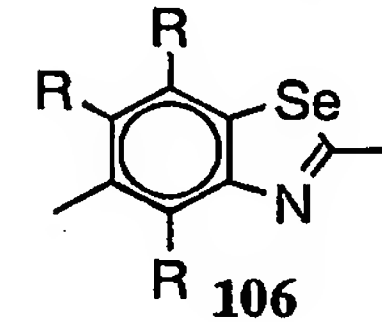
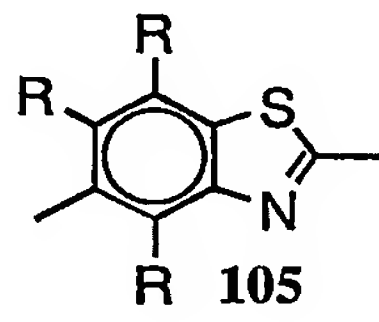
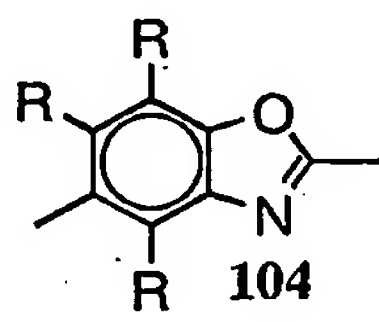
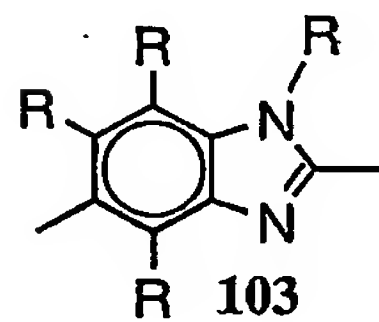
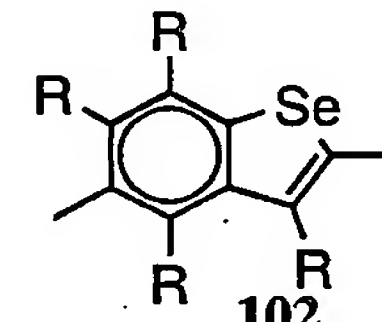
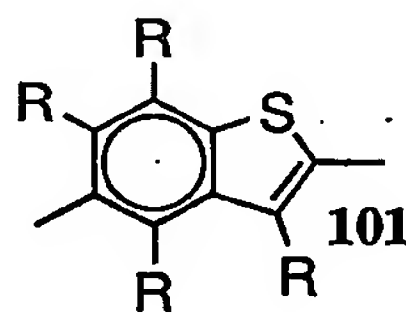
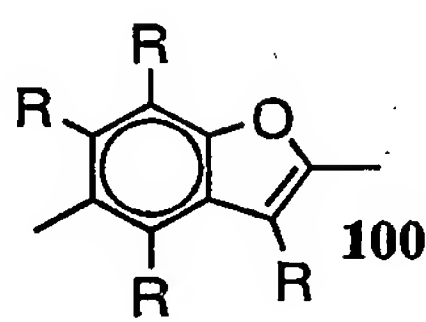
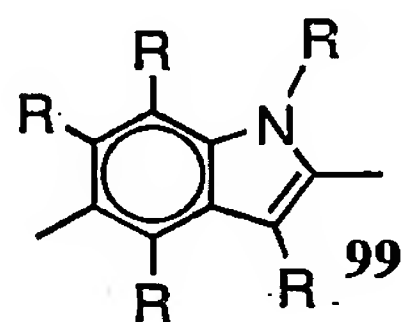
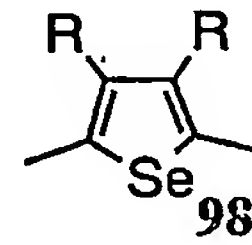
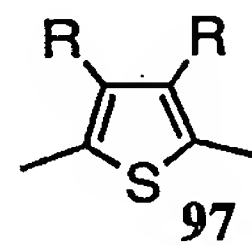
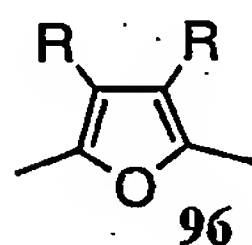
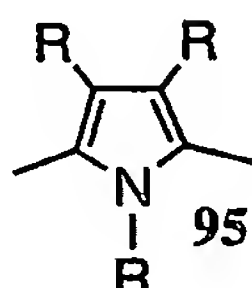
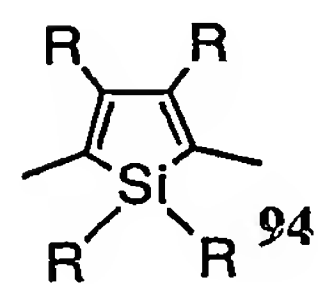
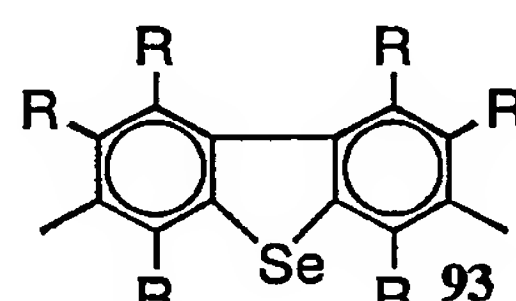
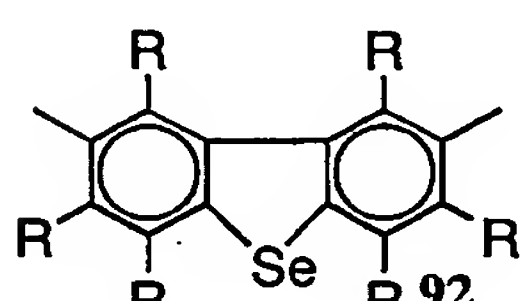
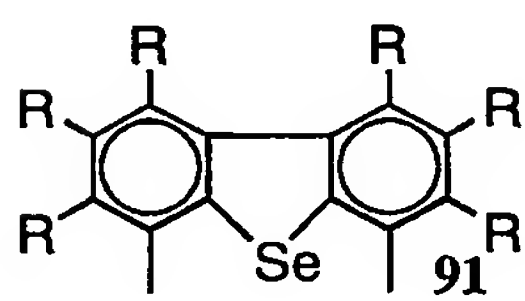
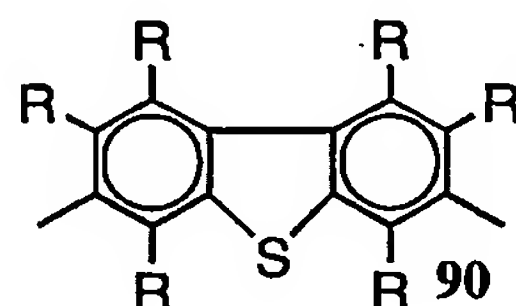
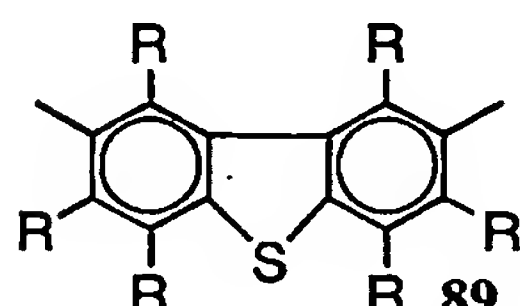
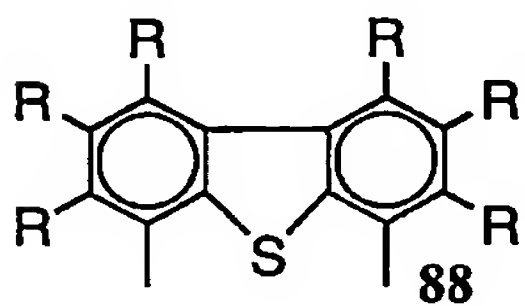
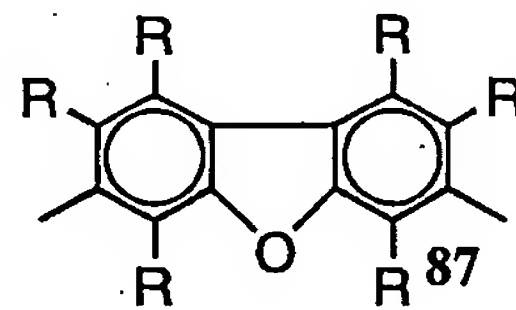
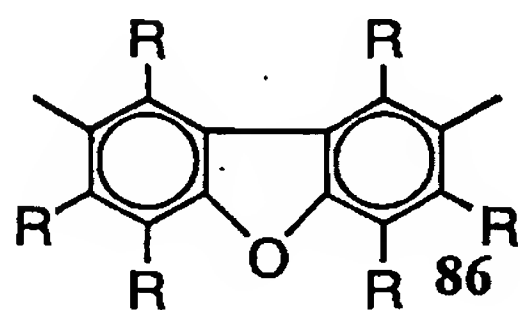
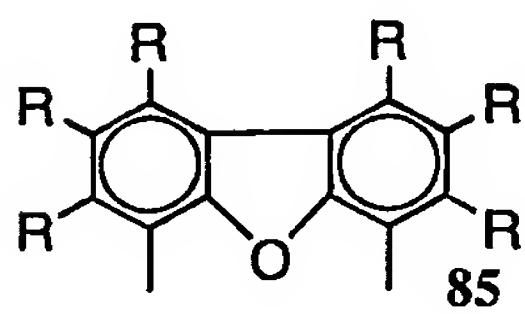


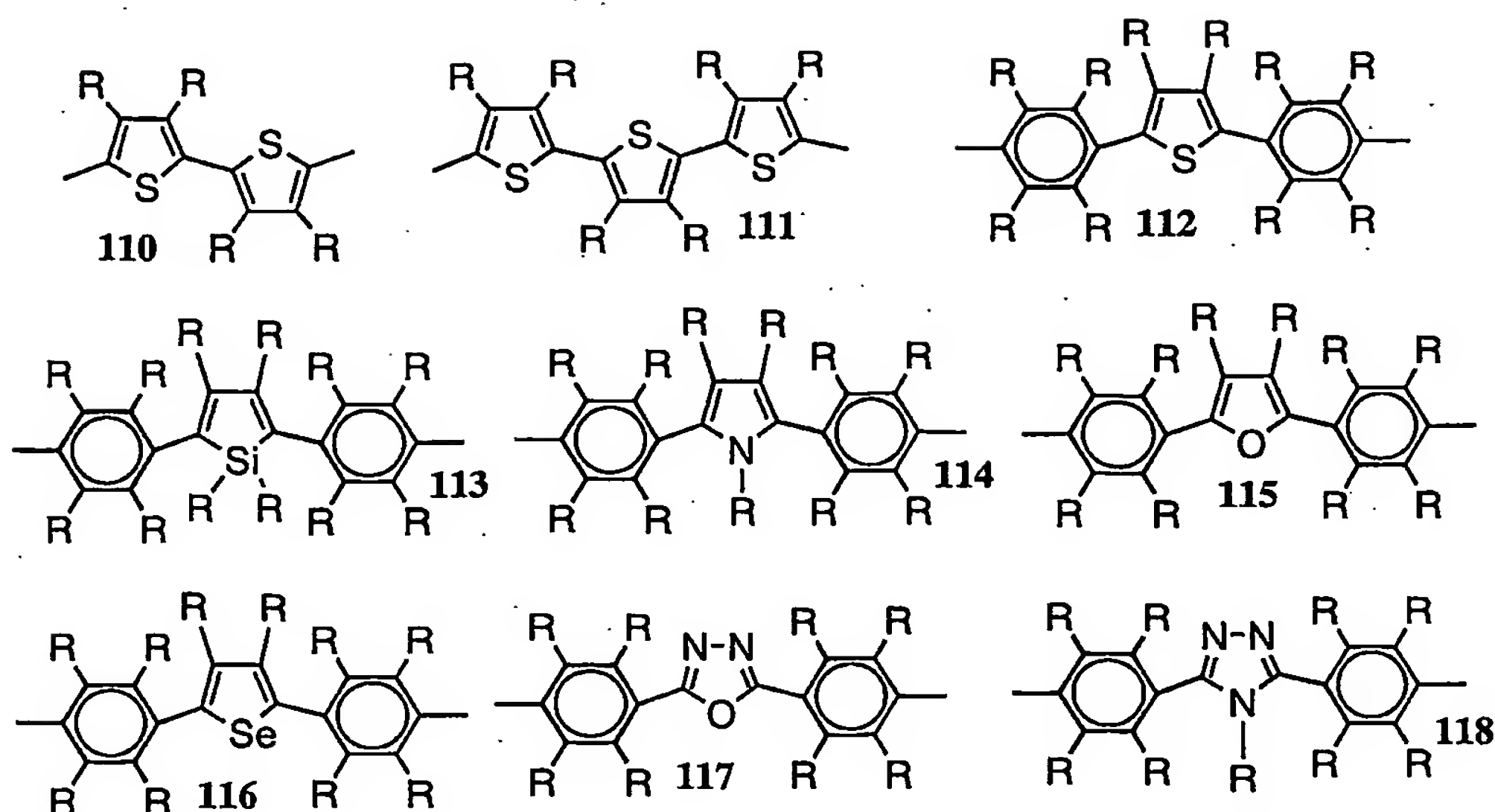
15



22







ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。溶媒への溶解性を高めるためには、アルキル基、アルコキシ基が好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

ここで、上記Rにおけるそれぞれの基の定義、具体例は前記A r₁上に有していても良い基のそれらと同じである。

上記式(5)におけるpは0または1である。

上記式(5)におけるR₁₀およびR₂₀は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。

R₁₀、R₂₀が、水素原子、シアノ基以外である場合について述べると、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチ

ル基が好ましい。

アリール基は、炭素数は通常 6 ～ 60 程度であり、具体的には、フェニル基、
C₁ ～ C₁₂ アルコキシフェニル基（C₁ ～ C₁₂ は、炭素数 1 ～ 12 であるこ
とを示す。以下も同様である。）、C₁ ～ C₁₂ アルキルフェニル基、1-ナフ
5 チル基、2-ナフチル基などが例示され、C₁ ～ C₁₂ アルコキシフェニル基
、C₁ ～ C₁₂ アルキルフェニル基が好ましい。

1価の複素環基は、炭素数は通常 4 ～ 60 程度であり、具体的には、チエニル
基、C₁ ～ C₁₂ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁
1 ～ C₁₂ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、C₁ ～ C₁₂ アル
10 キルチエニル基、ピリジル基、C₁ ～ C₁₂ アルキルピリジル基が好ましい。

また、本発明に用いる高分子化合物のなかで、共役系高分子化合物であるもの
が好ましい。ここに、共役系高分子化合物とは高分子の主鎖骨格に沿って非局在
π電子対が存在している高分子化合物即ち、主鎖が共役系高分子である高分子化
合物を意味する。この非局在電子としては、2重結合のかわりに不対電子または
15 孤立電子対が共鳴に加わる場合もある。

また、本発明に用いる高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残って
いると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な
基で保護されていても良い。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているも
のが好ましく、例えば、炭素—炭素結合を介してアリール基または複素環基と結
20 合している構造が例示される。具体的には、特開平 9-45478 号公報の化 1
0 に記載の置換基等が例示される。

また、本発明にもちいる高分子化合物は、ランダム、ブロックまたはグラフト
共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばプロ
ック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。量子収率の高い高分子化合物
25 を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重
合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末
端部が 3 つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

本発明に用いる高分子化合物は、ポリスチレン換算の数平均分子量が 10³ ～

10⁸であることが好ましい。

次に、本発明の錯体組成物に用いる3重項励起状態からの発光を示す金属錯体(3重項発光錯体)について説明する。ここに3重項励起状態からの発光を示す金属錯体としては、例えば、燐光発光や、この燐光発光に加えて蛍光発光が観測
5 される錯体も含まれる。

3重項発光錯体としては、例えば、従来から低分子系のEL発光性材料として利用されてきたものがあげられる。これらは、例えば、Nature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119、J. Am.
10 Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Syn. Met., (1998), 94(1), 103、Syn. Met., (1999), 99(2), 1361、Adv. Mater., (1999), 11(10), 852等に記載されている。

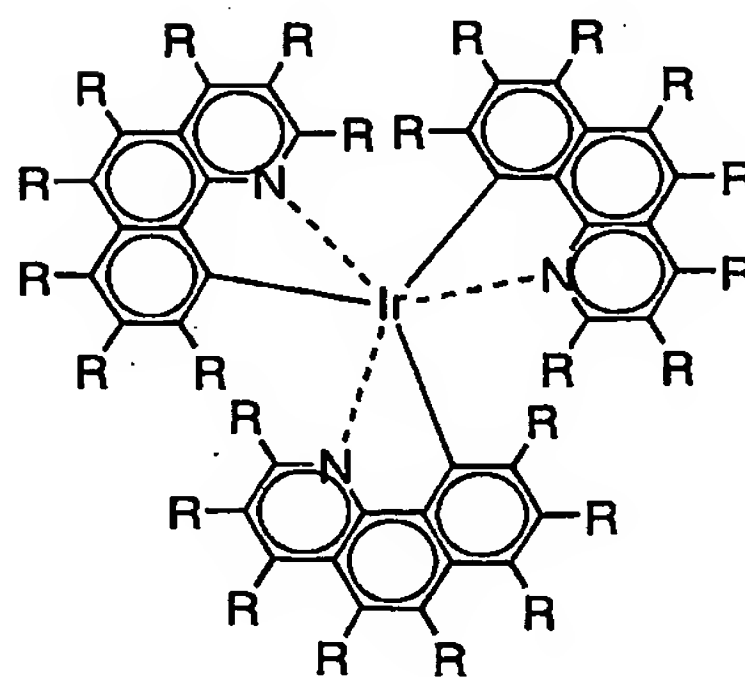
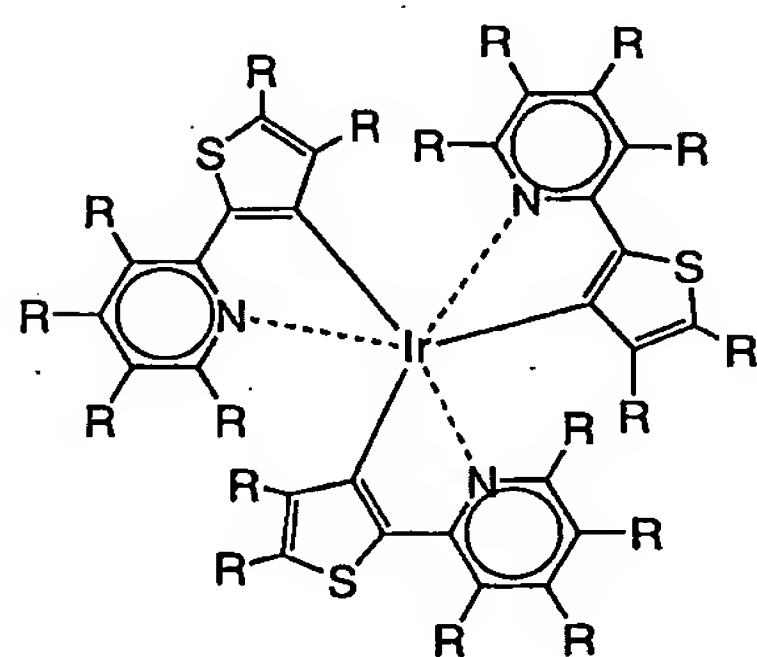
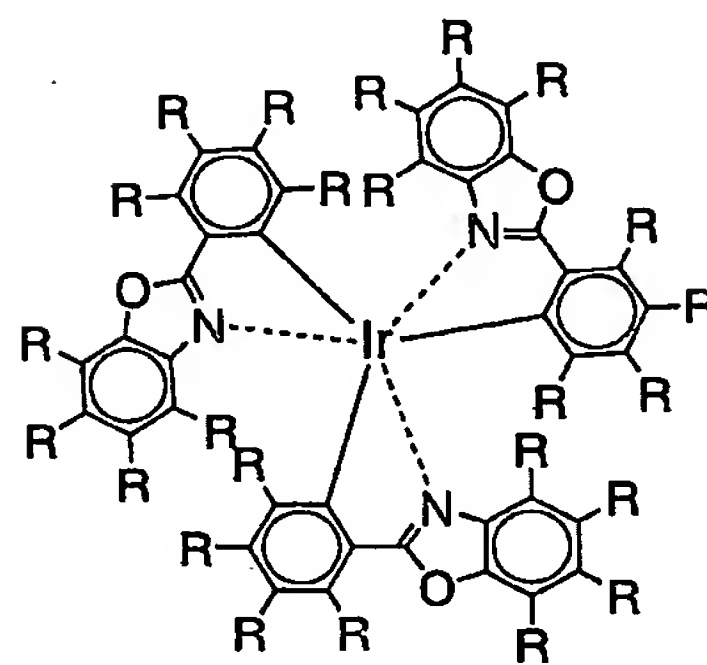
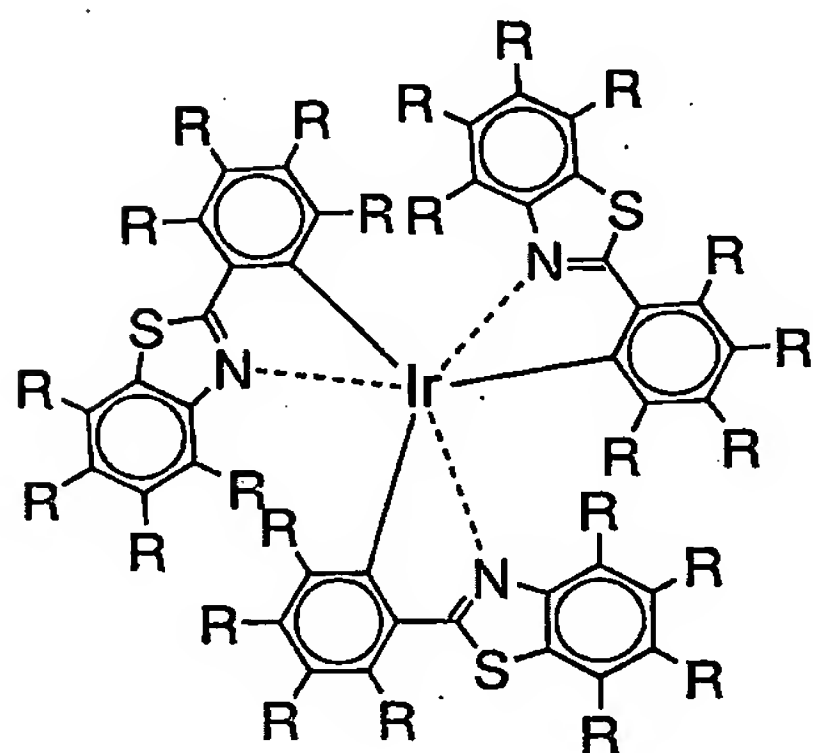
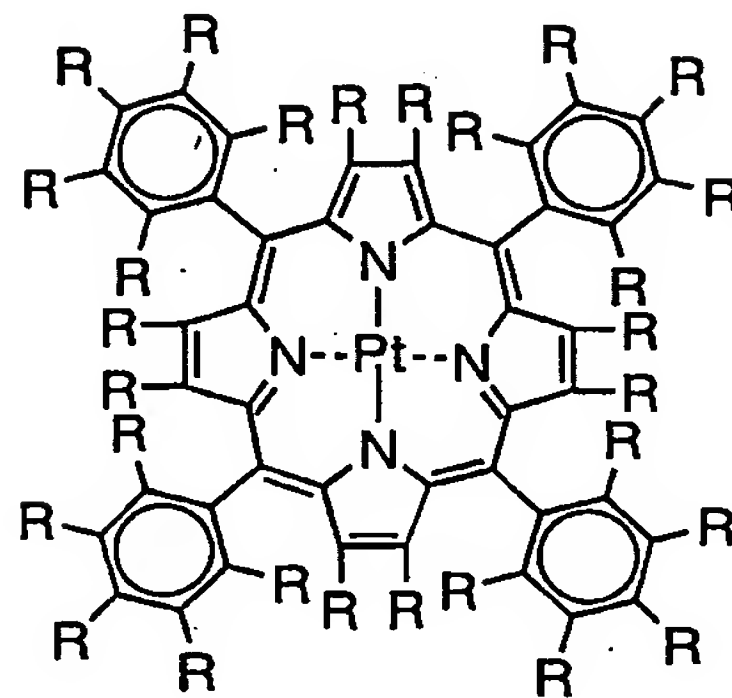
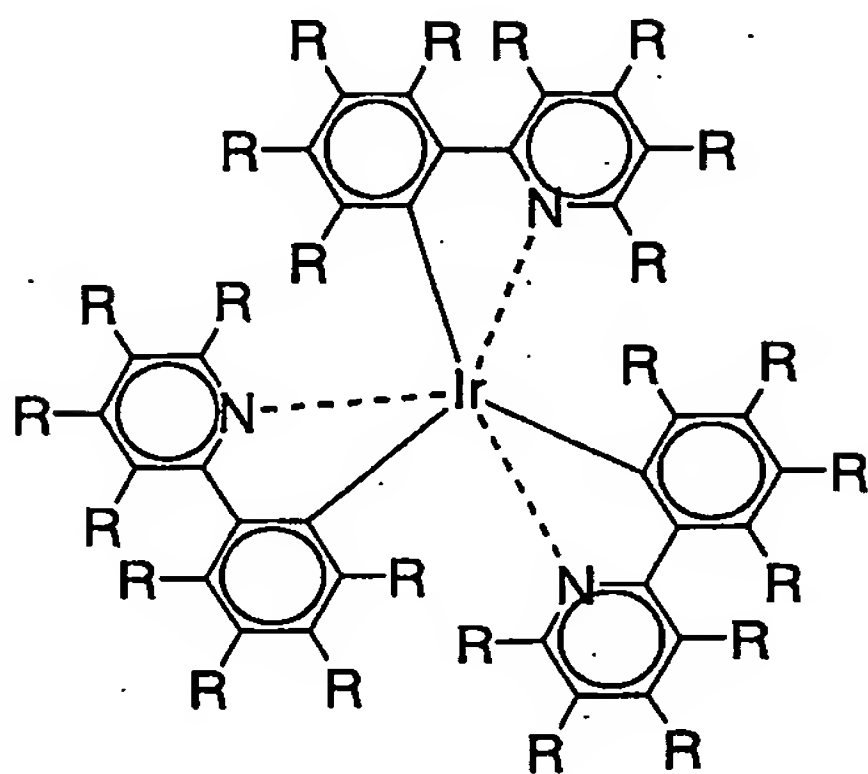
3重項発光錯体の中心金属としては、通常、原子番号50以上の原子で、該錯体にスピン-軌道相互作用があり、1重項状態と3重項状態間の項間交差を起こ
15 する金属である。

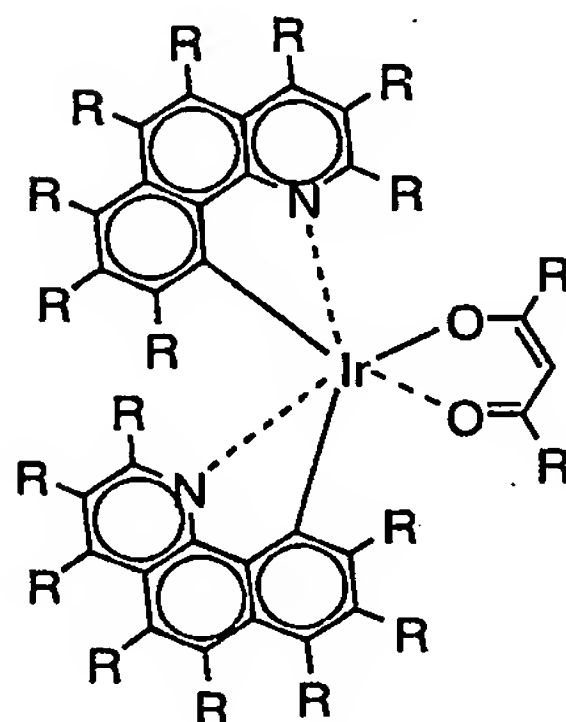
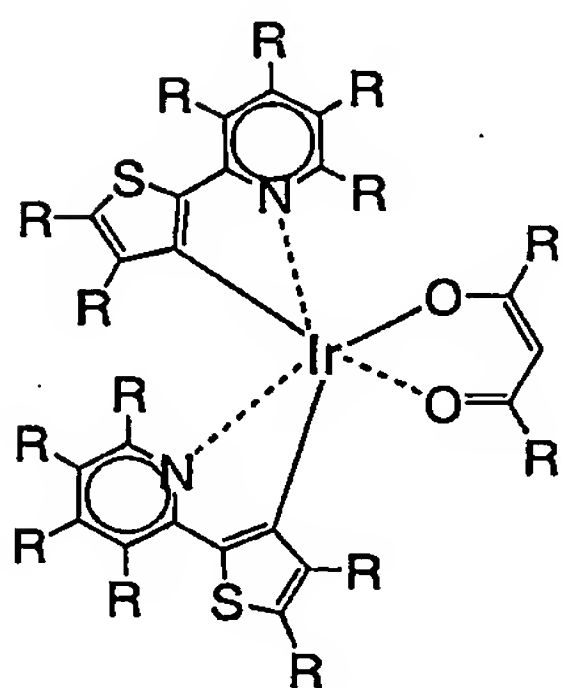
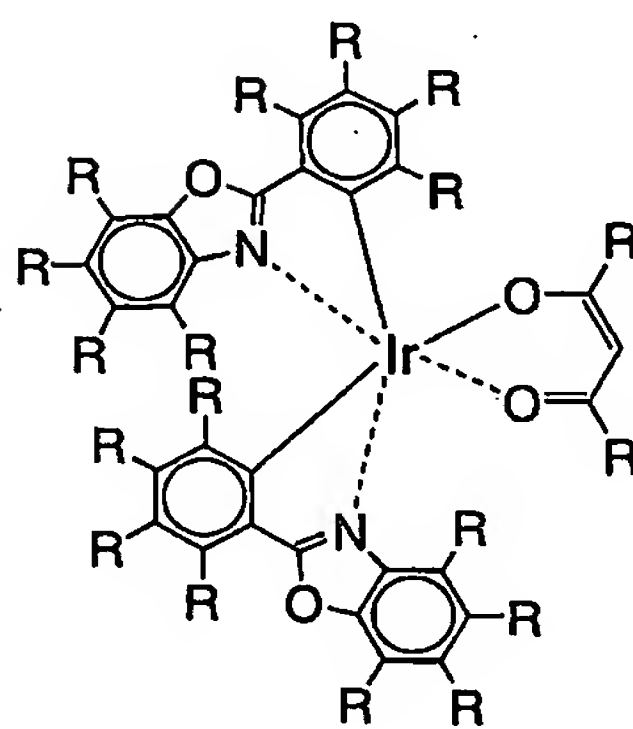
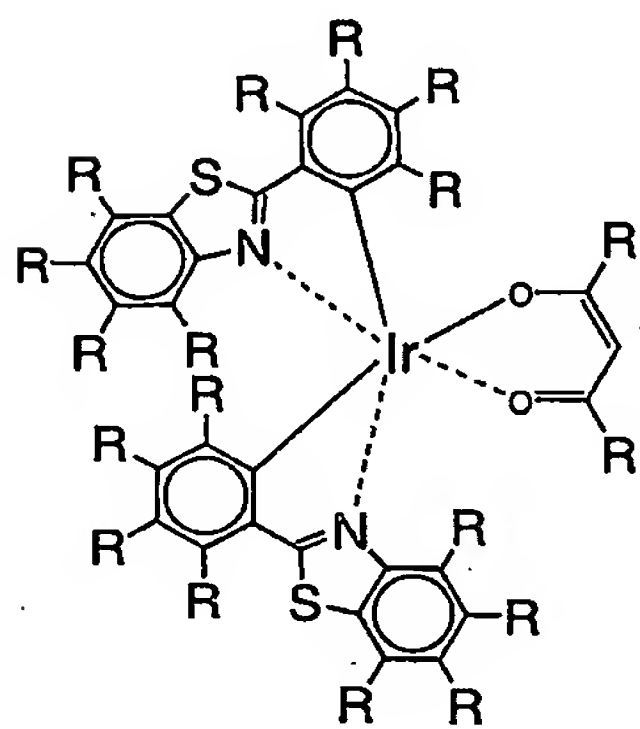
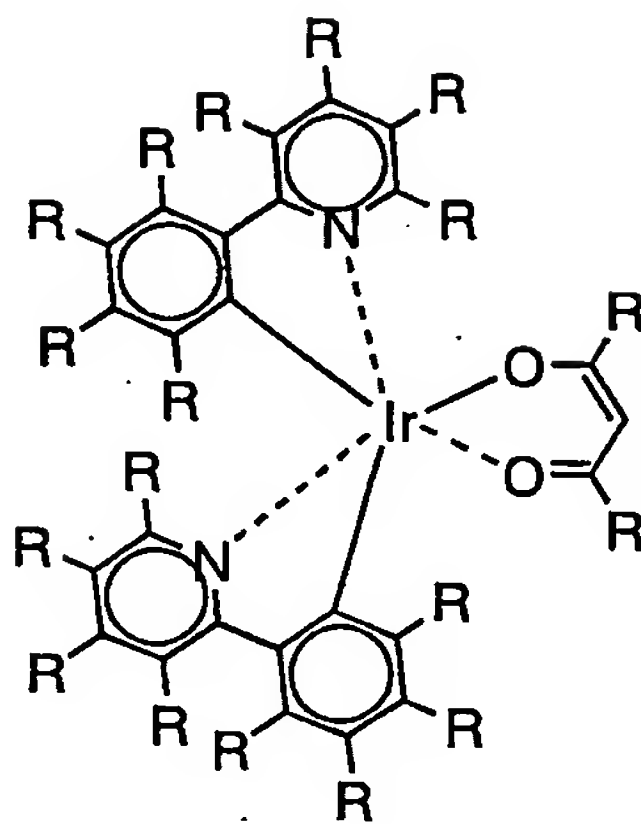
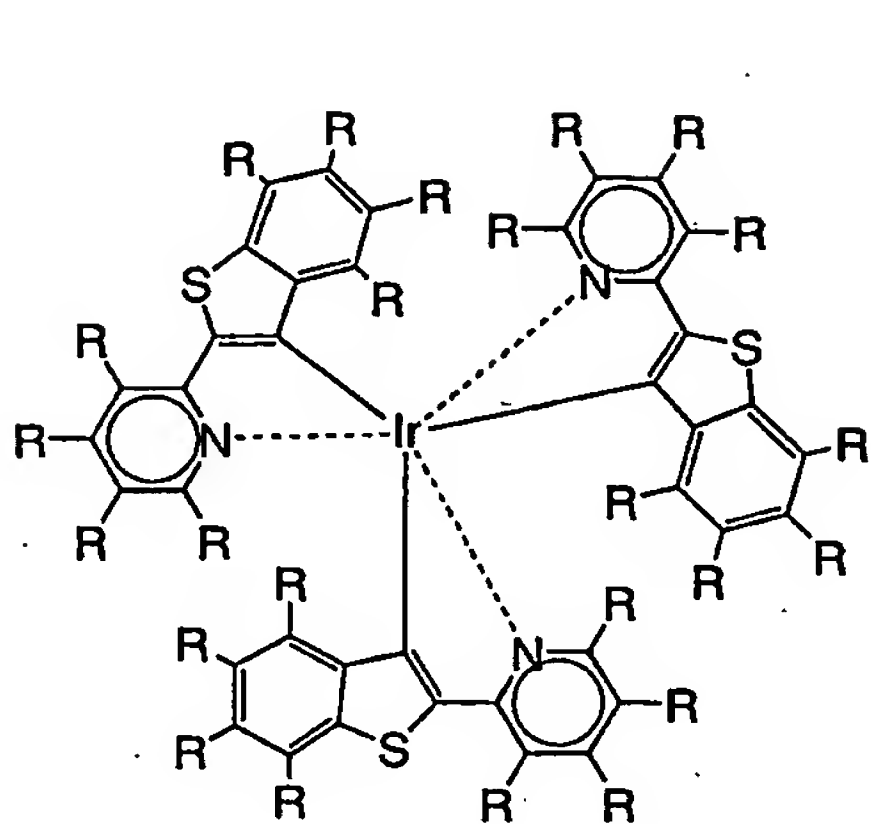
3重項発光錯体の中心金属としては、例えば、レニウム、イリジウム、オスミウム、スカンジウム、イットリウム、白金、金、およびランタノイド類のユーロピウム、テルビウム、ツリウム、ディスプロシウム、サマリウム、プラセオジウム、ガドリニウムなどが挙げられ、イリジウム、白金、金、ユーロピウムが好ま
20 しく、イリジウム、白金、金が特に好ましく、イリジウムが最も好ましい。

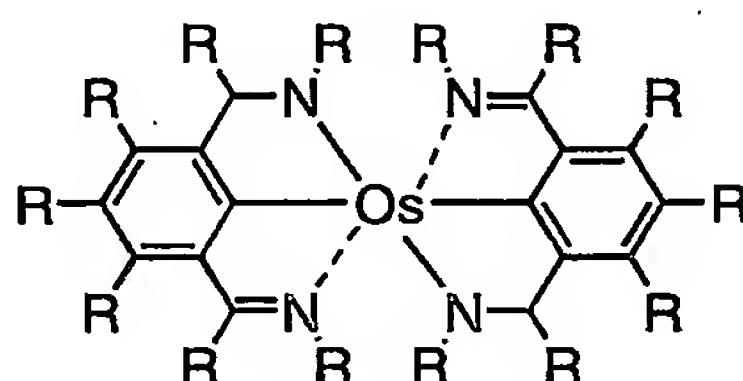
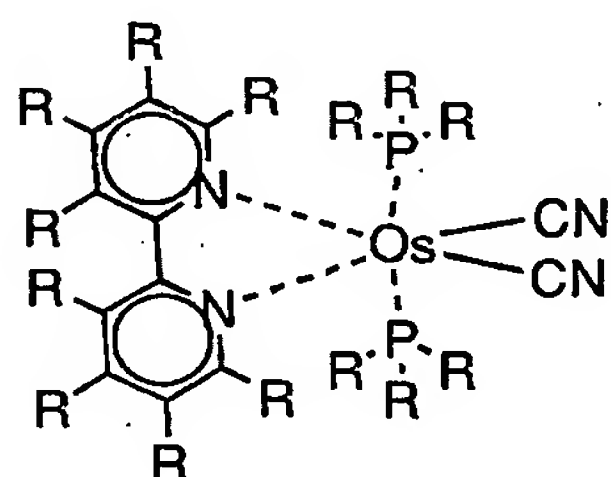
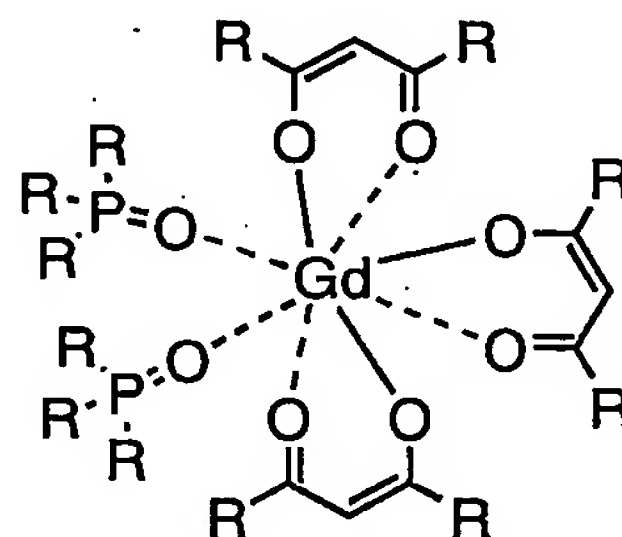
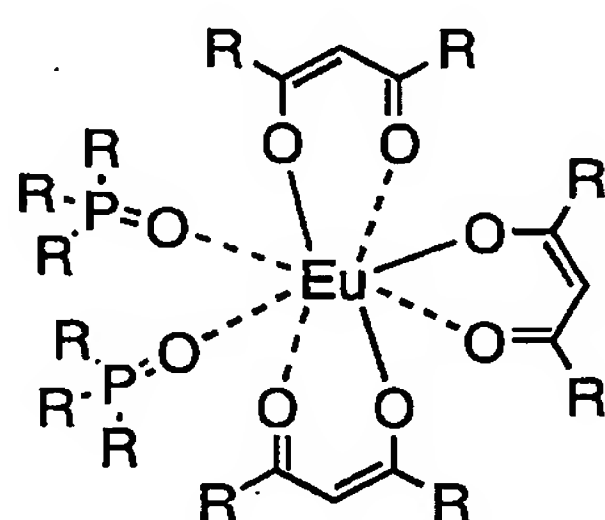
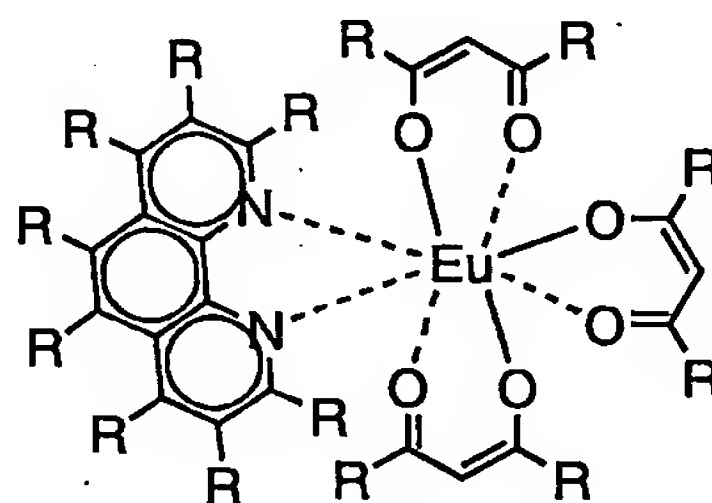
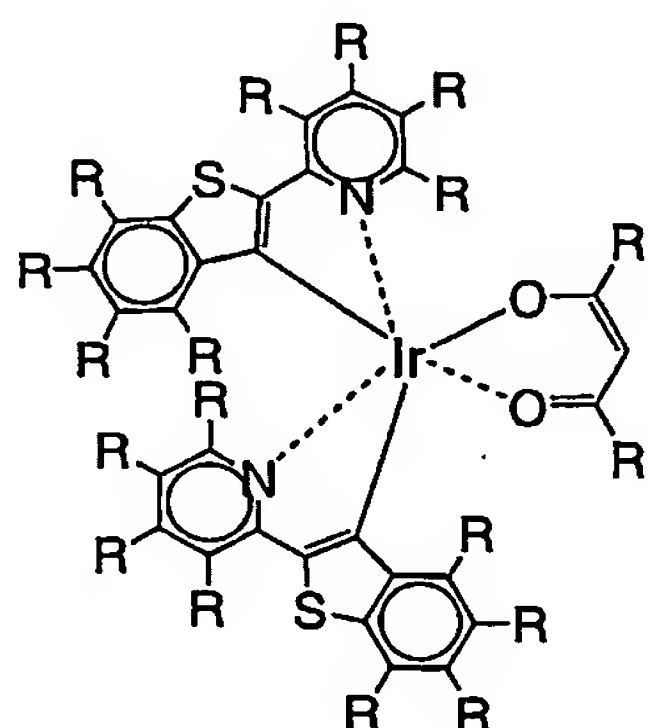
3重項発光錯体の配位子は、通常有機配位子であり、その炭素数は、通常4～60程度である。

3重項発光錯体の配位子としては、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニル-ピリジンおよびその誘導体、2-フェニル-ベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニル-ベンゾオキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げ
25 られる。

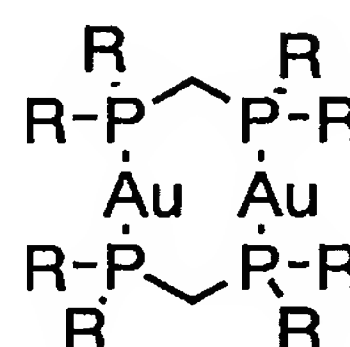
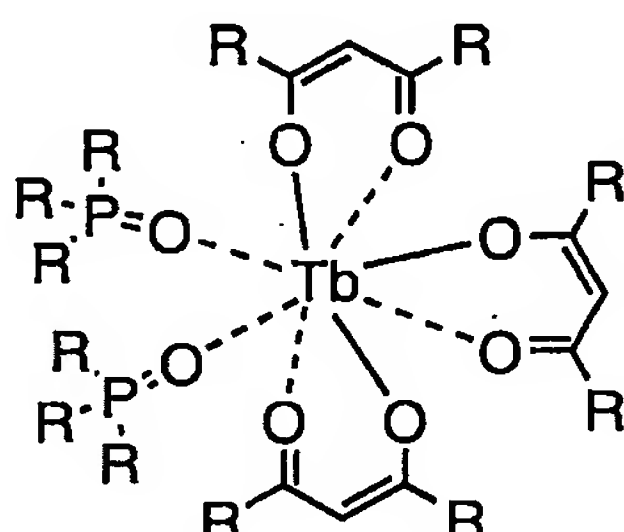
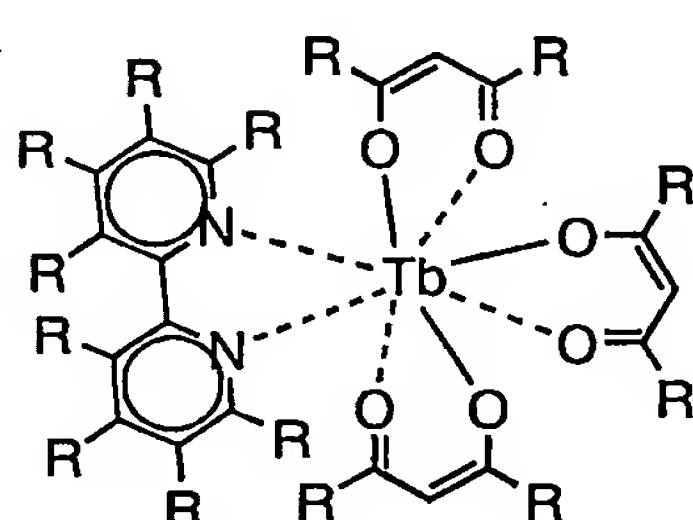
3重項発光錯体としては、例えば、以下のものが挙げられる。







5



ここで、Rは、前記と同じ意味を表し。それぞれ独立に、水素原子、アルキル
 10 基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、ア
 リール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、ア
 リールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環

基、およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。溶媒への溶解性を高めるためには、アルキル基、アルコキシ基が好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

本発明の錯体組成物中の3重項発光錯体の量は、高分子化合物の量を100重量部としたとき、通常0.01～20重量部、好ましくは0.1～20重量部である。

本発明の錯体組成物は、電荷のバランスを調整する観点から、高分子化合物の量を100重量部としたとき、電子輸送性化合物を通常1～200重量部、好ましくは20～100重量部含むことが好ましい。

10 電子輸送性化合物としては、公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。以下の構造のオキサジアゾール系化合物およびトリアゾール系化合物などが例示されるが、これらに限定されるものではない。

20 具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

25 これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム

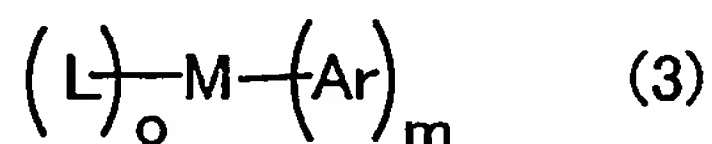
、ポリキノリンがさらに好ましい。

次に本発明の高分子錯体化合物について説明する。

本発明の高分子錯体化合物は、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造と、上式(1)の繰り返し単位とを含む。

- 5 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造は、高分子主鎖に含まれていてもよいし側鎖に存在していてもよいし、末端に存在していてもよい。

3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造としては、例えば、下記式(3)で示される構造が挙げられる。



- 10 式中、Mは、原子番号50以上の原子で、スピン-軌道相互作用により本錯体において1重項状態と3重項状態間の項間交差が起きうる金属を示す。

Mは例えば、レニウム、イリジウム、オスミウム、スカンジウム、イットリウム、白金、金、およびランタノイド類のユーロピウム、テルビウム、ツリウム、

- 15 ディスプロシウム、サマリウム、プラセオジウム、ガドリニウムなどが挙げられ、イリジウム、白金、金、ユーロピウムが好ましく、イリジウムが特に好ましい。

Arは、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子およびリン原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、ArのMと結合しない任意の位置に、本発明の高分子錯体化合物の高分子鎖と結合する1または2以上の結合手を有する。

- 20 結合手の数は、金属錯体構造が高分子主鎖に含まれる場合は、通常2であり、側鎖または末端に存在する場合は通常1である。

- Arとしてはたとえば、ピリジン環、チオフェン環、ベンゾオキサゾール環などの複素環類やベンゼン環が結合して構成された配位子で、具体的には、フェニルピリジン、2-(パラフェニルフェニル)ピリジン、7-プロモベンゾ[h]キノリン、2-(4-チオフェン-2-イル)ピリジン、2-(4-フェニルチオフェン-2-イル)ピリジン、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、2-(パラフェ
- 25

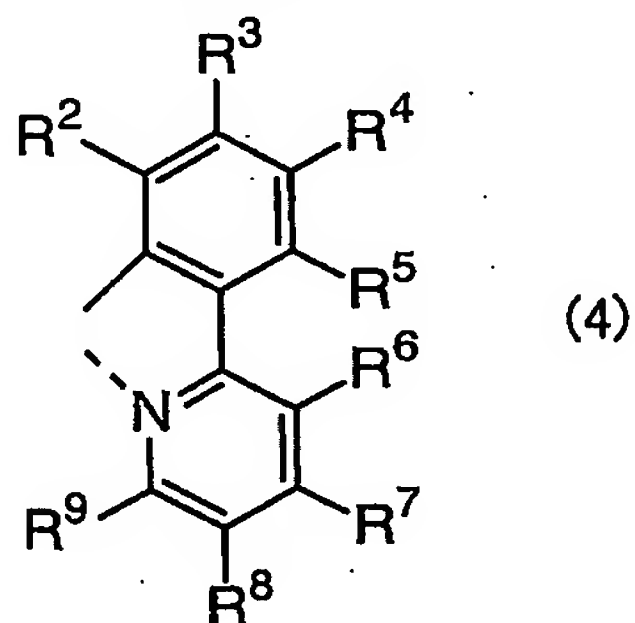
ニルフェニル)ベンゾチアゾール、2-(ベンゾチオフェン-2-イル)ピリジン
7,8,12,13,17,18-ヘキサキスエチル-21H,23H-ポルフィリンなどが例示され、こ
れらに置換基を有していてもよい。

- Arの置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキ
5 ル基、アリールチオ基、アリールアルケニル基、環状アルケニル基、アルコキシ
基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル
基、アリールオキシカルボニル基、アリール基、1価の複素環基が挙げられ、そ
の定義、具体例は上記におけるそれと同様である。

Mは、Arの少なくとも1つの炭素原子と結合することが望ましい。

- 10 式(3)のなかで、Arが、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および
燐原子から選ばれるいずれか4つの原子でMと結合する4座配位子であることが
好ましい。たとえば、4つのピロール環が環状につながった配位子として、具体
的には、7,8,12,13,17,18-ヘキサキスエチル-21H,23H-ポルフィリンが挙げられ
る。

- 15 また、上記(3)式中、Arが、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子お
よび燐原子から選ばれる2つの原子で、Mと結合して5員環を形成する2座配位
子であることが望ましく、Mが少なくとも1つの炭素原子と結合するとさらに
好ましく、Arが下記式(4)で示される2座配位子である時、より好ましい。



- 20 式中、 $R^2 \sim R^9$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ア
ルケニル基、アラルキル基、アリールチオ基、アリールアルケニル基、環状アル
ケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アラル
キルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、またはアリール基を示

す。R²～R⁹のうち少なくとも1つは高分子鎖との結合手である。

式中、Lは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環配位子、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミド基、イミド基、アルコキシ基、アルキルメルカプト基、カルボニル配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配
5 位子、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ホスフィン配位子、ホスフィンオキシド配位子、ホスファイト配位子、エーテル配位子、スルホン配位子、スルホキシド配位子またはスルフィド配位子である。mは、1～5の整数を示す。oは、0～5の整数を示す。

Lにおいて、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル
10 基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としてはフェニル基、トリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、複素環配位子としては、0価でも1価でもよく、0価のものとしては例えば、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリン、2-(4-チオフェン-2-イル)ピリジン、2-(ベンゾチオフェン-2-イル)ピリジンなどが例示され、
15 1価のものとしては例えば、フェニルピリジン、2-(パラフェニルフェニル)ピリジン、7-ブロモベンゾ[h]キノリン、2-(4-フェニルチオフェン-2-イル)ピリジン、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾチアゾールなどが例示される。

20 カルボキシ基としては特に限定されるものではないが、例えば、アセトキシ基、ナフテネート基または2-エチルヘキサノエート基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子等が挙げられる。アミド基としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基、ジオクチルアミド基、ジデシルアミド基、ジドデシルアミド基、ビス(トリメチルシリル)アミド基、ジフェニルアミド基、N-メチルアニリドま
25 たはアニリド基等が挙げられる。イミド基としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノンイミド等が挙げられる。アルコキシ基としては特に

限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基またはフェノキシ基等が挙げられる。アルキルメルカプト基としては特に限定されるものではないが、例えば、メチルメルカプト基、エチルメルカプト基、プロピルメルカプト基、ブチルメルカプト基またはフェニルメルカプト基等が挙げられる。カルボニル配位子としては、一酸化炭素やアセトン、ベンゾフェノンなどのケトン類、アセチルアセトン、アセナフトキノンなどのジケトン類、アセチルアセトナート、ジベンゾメチラート、テノイルトリフルオロアセトナートなどのアセトナート配位子などが例示される。アルケン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセンまたはデセン等が挙げられる。アルキン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、アセチレン、フェニルアセチレンまたはジフェニルアセチレン等が挙げられる。アミン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリエチルアミンまたはトリブチルアミン等が挙げられる。イミン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノンイミンまたはメチルエチルケトンイミン等が挙げられる。ニトリル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、アセトニトリルまたはベンゾニトリル等が挙げられる。イソニトリル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、*t*-ブチルイソニトリルまたはフェニルイソニトリル等が挙げられる。ホスフィン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンまたはトリブチルホスフィン等が挙げられる。ホスフィンオキシド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリブチルホスフィンオキシドまたはトリフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。ホスファイト配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスファイト、トリトリルホスファイト、トリブチルホスファイトまたはトリエチルホスファイト等が挙げられる。エーテル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン等が挙げられる。スルホン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホンまたはジブチルス

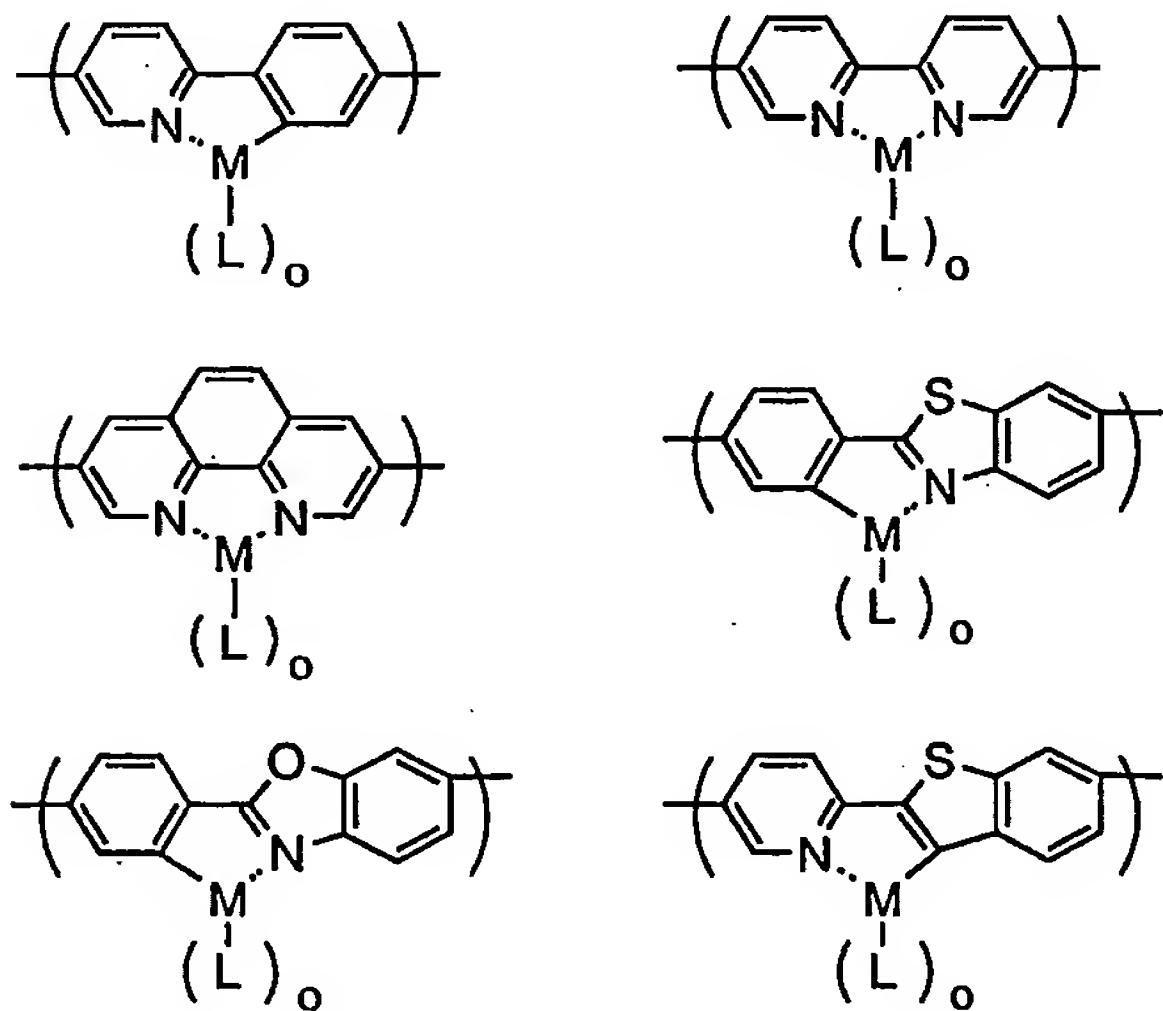
ルホン等が挙げられる。スルホキシド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホキシドまたはジブチルスルホキシド等が挙げられる。スルフィド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、エチルスルフィドまたはブチルスルフィド等が挙げられる。

- 5 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造としては、3重項発光錯体の配位子から高分子鎖への結合の数に応じた数の水素原子を除いた残基があげられ、具体的には、前記構造式で示した3重項発光錯体の具体例のそれぞれから、高分子鎖への結合の数に応じた数のRを除いた残基があげられる。

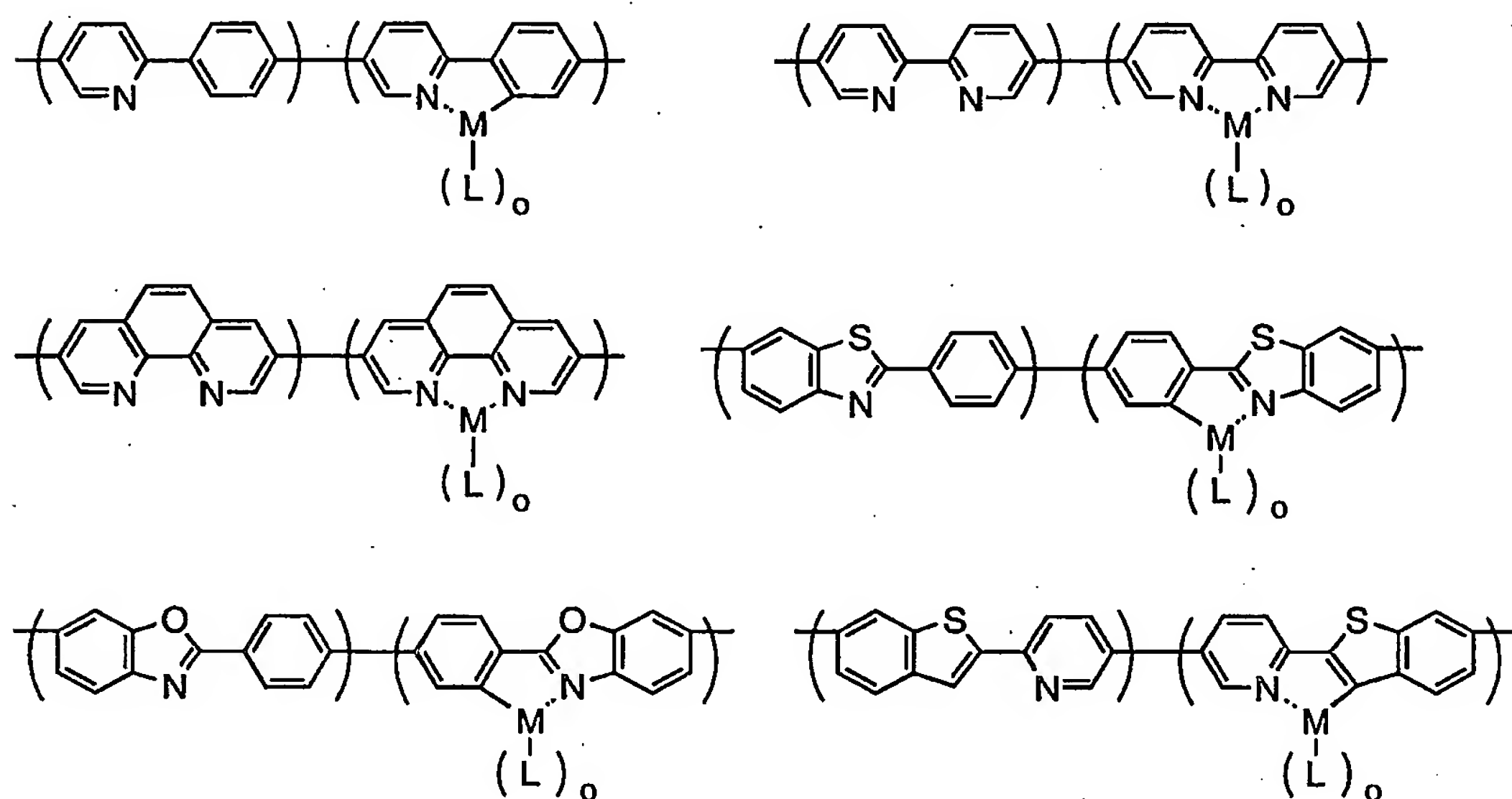
10 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造は、前記のとおり、高分子主鎖に含まれていてもよいし側鎖に存在していてもよいし、末端に存在していてもよい。

3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造が主鎖に含まれている場合としては、例えば、3重項発光錯体の配位子から二つの水素が脱離した残りの、結合手を2個有する構造単位（具体的には前記構造式で示した3重項発光錯体の具体例のそれぞれから、2個のRを除いた残基である構造単位）を、好ましくは繰り返し単位として含む高分子化合物が挙げられる。

このような構造単位として、以下のものが例示される。



- また、本発明の高分子化合物の金属錯体構造に含まれる配位子のうち少なくとも1つが、高分子主鎖に含まれる繰返し単位と同一の構造を含む場合、高分子化合物中の金属含量を制御できる点で好ましい。例えば、高分子化合物を製造した後に錯体化を行いその際、用いる金属の量を変える事により高分子化合物中の金属含量を制御できる点で好ましい。具体的には、以下の構造が例示される。

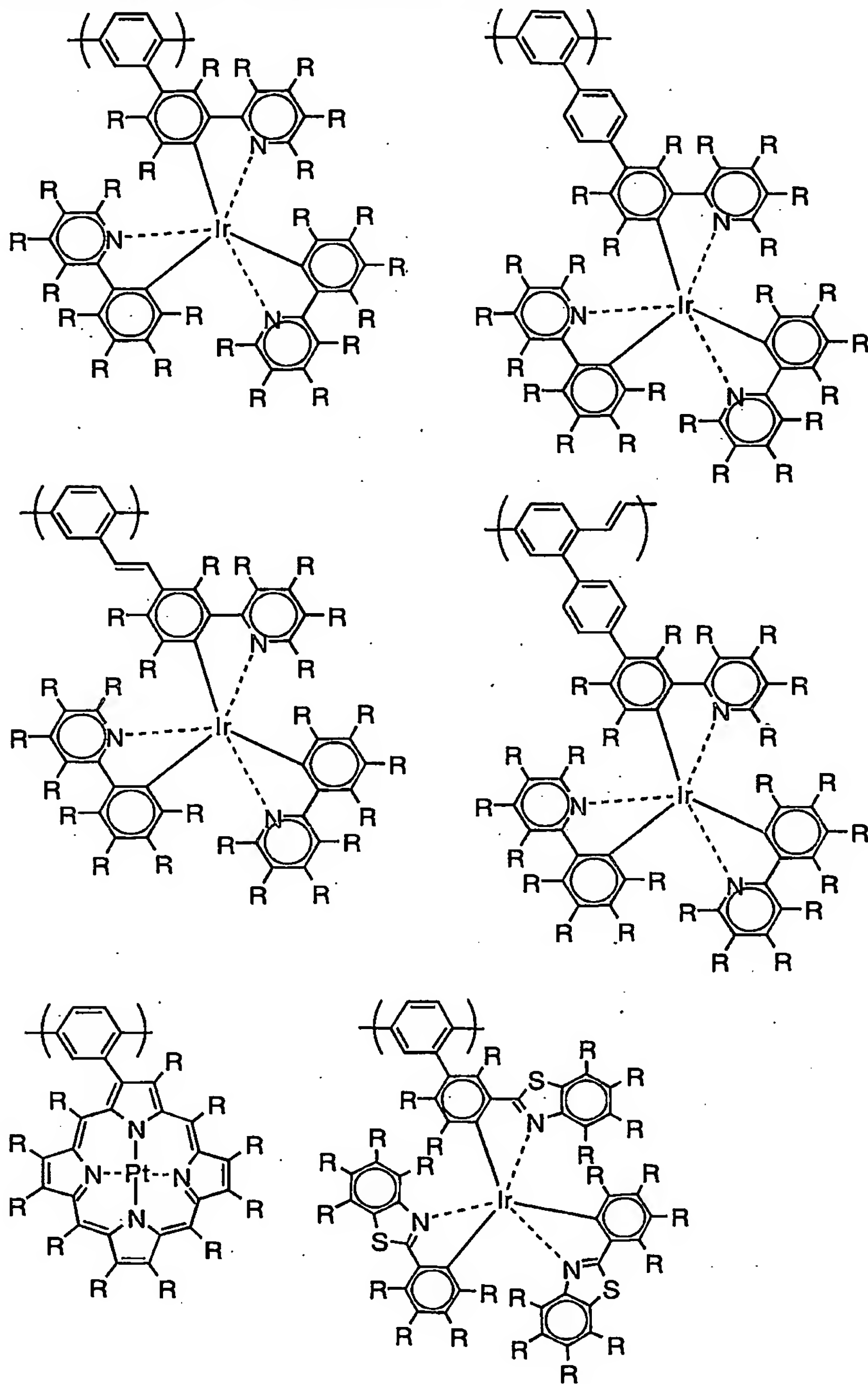


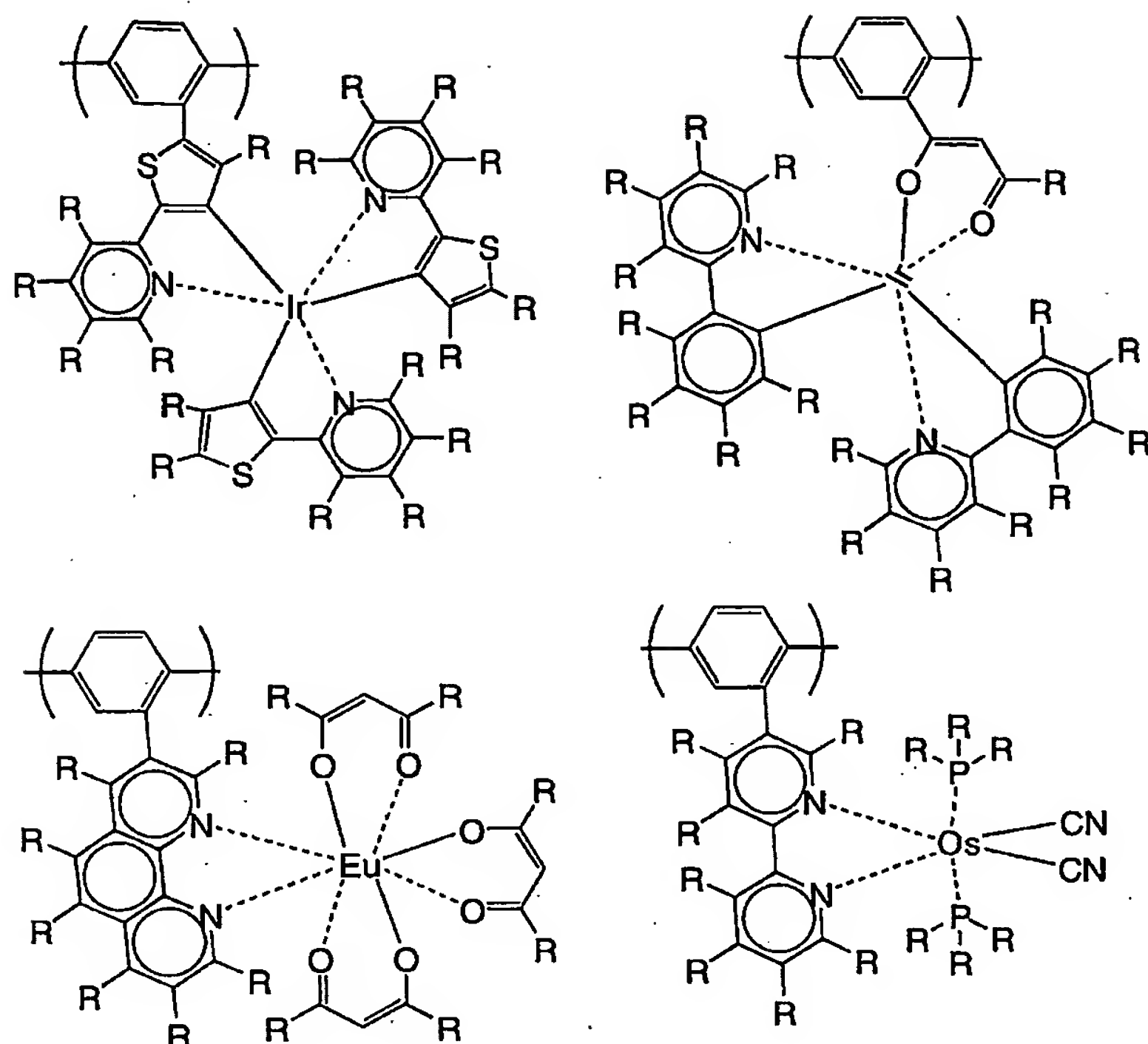
- 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造が側鎖に存在する例としては、
- 10 3重項発光錯体の配位子から1つの水素が脱離した残りの、結合手を1個有する基、（具体的には、前記構造式で示した3重項発光錯体の具体例のそれぞれから、1個のRを除いた残基、）が単結合、2重結合などの直接結合；酸素原子、硫黄原子、セレン原子などの原子を介した結合；またはメチレン基、アルキレン基、アリーレン基などの2価の連結基を介した結合で、高分子鎖に結合する場合は
- 15 挙げられる。中でも、単結合、2重結合、アリーレン基など、側鎖の3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造と共役のつながった構造を有することが好ましい。

このような側鎖を有する構造単位（繰返し単位）としては、例えば、前記式(5)の繰返し単位のAr₄の置換基またはR₁₉、R₂₀が3重項励起状態から

の発光を示す金属錯体構造を有する1価の基であるもの等も挙げられる。

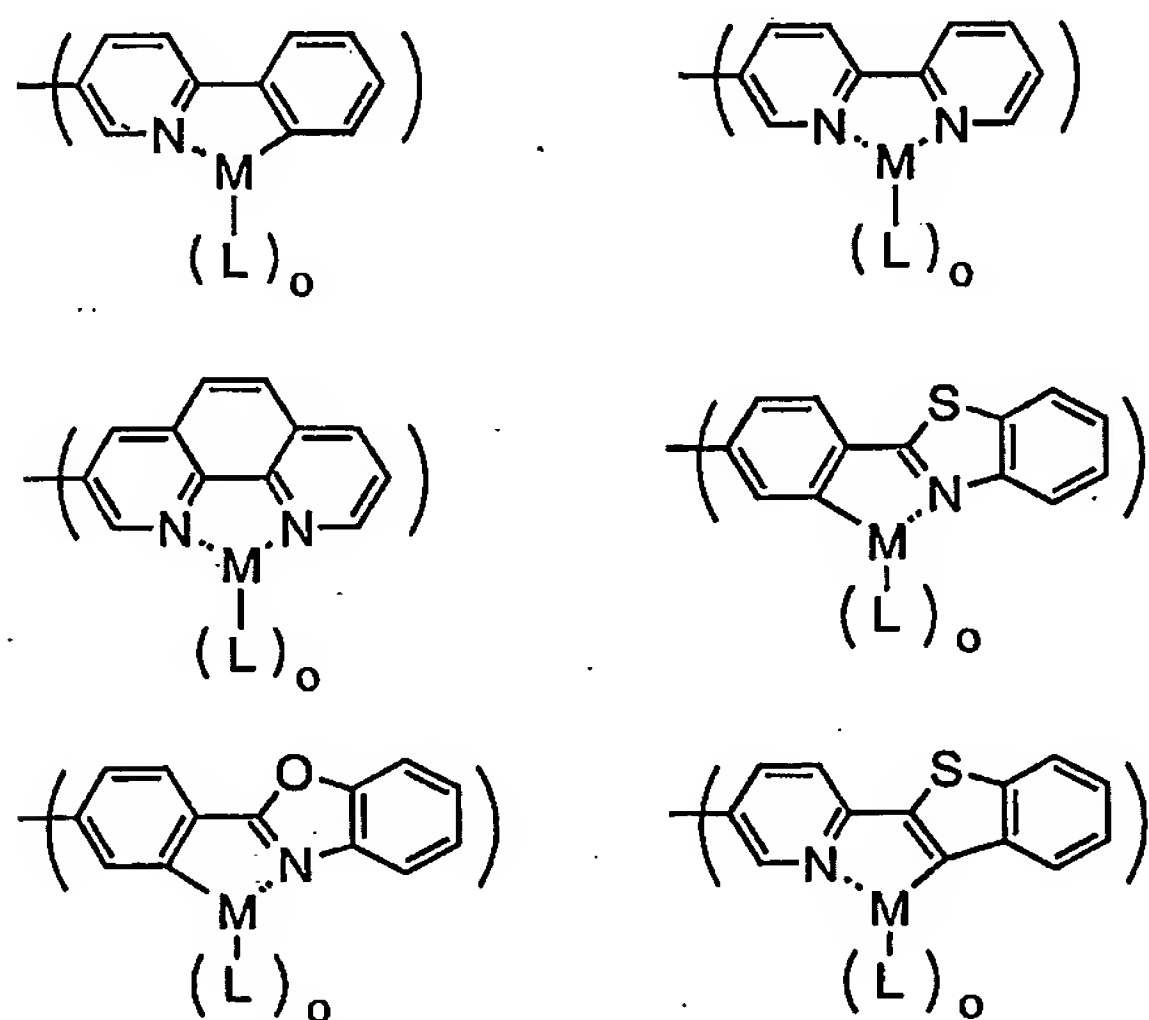
具体的には、以下の構造単位が例示される。





式中、Rは前記と同じ定義である。

3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造が高分子主鎖の末端に存在する場合としては、3重項発光錯体の配位子から一つの水素が脱離した残りの、結合
 5 手を持つ基（具体的には、前記構造式で示した3重項発光錯体の具体例のそれぞれから、1個のRを除いた残基、）が挙げられ、具体的には、以下の基が例示される。



本発明の高分子錯体化合物は、式（１）で示される繰り返し単位、金属錯体構造のほかに例えば、上記（５）で示される繰り返し単位を含んでいてもよい。

本発明の高分子錯体化合物が上記（５）で示される繰り返し単位を含む場合、一般式（１）、（５）で示される繰り返し単位と、３重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する構造単位（繰り返し単位）との合計に対して、３重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰り返し単位が０．０１モル％以上１０モル％以下であることが好ましい。

また、本発明の高分子錯体化合物のなかで、共役系高分子化合物であるものが好ましい。

10 本発明の高分子錯体化合物は、３重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を２種類以上有していてもよい。即ち、本発明の高分子錯体化合物はその主鎖、側鎖または末端のいずれか２つ以上に３重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有していてもよい。それぞれの金属錯体構造は、互いに同じ金属を有していてもよいし、異なる金属を有していてもよい。また、それぞれの金属錯体構造は、互いに異なる発光色を有していても良い。例えば、緑色に発光する金属錯体構造と、赤色に発光する金属錯体構造の両方が１つの高分子錯体化合物に含まれている場合などが例示される。このとき、適度な量の金属錯体構造が含まれるように設計することにより、発光色を制御することができるので、好ましい。

20 また、本発明の高分子錯体化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていても良い。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素—炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平９—４５４７８号公報の化１０に記載の置換基等が例示される。

25 また、本発明の高分子錯体化合物は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。量子収率の高い高分子化合物を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体

やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

本発明に用いる高分子化合物は、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1.0^3 \sim 1.0^8$ であることが好ましい。

5 次に本発明の高分子組成物に用いる高分子化合物、本発明の高分子錯体化合物の製造方法について説明する。

本発明の高分子化合物の合成法としては、例えば該当するモノマーから Suzuki カップリング反応により重合する方法（ケミカル レビュー（Chem. Rev. ），第95巻，2457頁（1995年））、Grignard 反応により重合する方法、山本重合法により重合する方法（プログレッシブ ポリマーサイエンス（Prog. Polym. Sci. ），第17巻，1153-1205頁，1992年）、 FeCl_3 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。ランダム重合法（ランダム共重合体を得ることができる重合法）としては、山本重合法、Grignard 反応により重合する方法、 FeCl_3 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法などがあり、中でも山本重合法で重合することが特に好ましい。

山本重合法においては、通常ゼロ価ニッケル錯体を用い、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、または、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒中でハロゲン化物を反応させる。ゼロ価ニッケル錯体としては、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）、（エチレン）ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（0）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）ニッケルなどが例示され、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）が好ましい。

25 この場合、中性配位子を添加することが、収率向上、高分子量化の観点から好ましい。

ここに、中性配位子とは、アニオンやカチオンを有していない配位子であり、2,2'-ビピリジル、1,10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリ

ン、N, N' -テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子などが例示され、汎用性、安価の点で含窒素配位子が好ましく、2, 2' -ビピリジルが高反応性、高収率の点で特に好ましい。

また、中性配位子を使用する場合には、その使用量としては、反応収率とコストの点からゼロ価のニッケル錯体1モルに対して、0.5～10モル程度が好ましく、0.8～1.5モルがより好ましく、0.9～1.1モルがさらに好ましい。

特に、重合体の高分子量化の点から、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を含む系に中性配位子として2, 2' -ビピリジルを加えた系が好ましい。

ゼロ価のニッケル錯体の使用量は、重合反応を阻害しない程度ならば、特に限定されないが、使用量が過少だと分子量が低い傾向にあり、使用量が過大であると後処理が繁雑になる傾向がある。そのため、モノマー1モルに対して、0.1～10モルが好ましく、1～5モルがより好ましく、2～3.5モルがさらに好ましい。

本発明の高分子錯体化合物、高分子化合物を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。なお、本発明の高分子化合物は、発光材料として用いることができるだけでなく、有機半導体材料、光学材料、あるいはドーピングにより導電性材料として用いることもできる。

本発明の高分子錯体化合物は例えば、 X_1-A-X_2 で示される単量体（ここに X_1 、 X_2 はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシまたはアリールスルホニルオキシ基を示す。 $-A-$ は、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰り返し単位を示す。）と X_3-D-X_4 （ここに X_3 、 X_4

4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を示す。Dは3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を含まない繰返し単位を示す。)とをNi触媒の存在下反応させて得ることができる。

5 上記において、高分子錯体化合物が金属錯体構造以外に、実質的に、(1)で示される繰返し構造単位のみを含む場合には-D-が上記式(1)で示される単位である単量体を用いる。

さらに高分子錯体化合物に例えば(5)で示される繰返し単位を含ませる場合には、-D-が上記式(1)で示される単位である単量体と、-D-が上記式
10 (5)で示される単位である単量体とを用いる。

上記において、-A-を具体的には構造式で例示すると、前記で例示の3重項発光錯体のRのうち、何れか2個が隣接する繰返し単位との結合手となった2価の基等が挙げられる。

また、本発明の高分子錯体化合物は、 Y_1-A-Y_2 (ここに Y_1 、 Y_2 はそれぞれ独立にホウ酸基またはホウ酸エステル基を示す。)で示される単量体と、 Z_1-D-Z_2 で示される単量体(Z_1 、 Z_2 はハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を示す。Dは前記と同じ。)とをPd触媒の存在下反応させて得ることができる。

さらに、本発明の高分子錯体化合物は、 Y_3-D-Y_4 (ここに Y_3 、 Y_4 はそれぞれ独立にホウ酸基またはホウ酸エステル基である。Dは前記と同じ。)で示される単量体と、 Z_3-A-Z_4 で示される単量体(Z_1 、 Z_2 はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を示す)とをPd触媒の存在下反応させて得ることができる。

中でも、 X_1-A-X_2 で示される単量体、 Y_1-A-Y_2 で示される単量体または
25 Z_3-A-Z_4 で示される単量体が単量体全体に対して、0.01モル%以上10モル%以下であることが好ましい。

また、本発明の錯体組成物に用いる、3重項状態からの発光を示す金属錯体構造を有さない高分子化合物の製造法としては、例えば、 X_3-D-X_4 で示され

る単量体をNi触媒の存在下反応させて得ることができ、また、 X_3-D-X_4 で示される単量体と Y_3-D-Y_4 で示される単量体とをPd触媒の存在下反応させて得ることができる。

5 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 で示されるハロゲン原子としては、よう素、臭素、塩素、などが例示される。また、アリアルスルホニルオキシ基としては、ペンタフルオロフェニルスルホニルオキシ基、パラトルエンスルホニルオキシ基などが、アルキルスルホニルオキシ基としては、メタンスルホニルオキシ基トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、などが例示される。

10 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 で示されるホウ酸基、ホウ酸エステル基としては、ホウ酸基、ジメチルホウ酸エステル、エチレンホウ酸エステル、トリメチレンホウ酸エステルなどが例示される。

Pd触媒の存在下反応させる例としては、例えば、上記Suzukiカップリング反応が挙げられる。

15 パラジウム触媒としては、酢酸パラジウム、パラジウム〔テトラキス（トリフェニルホスフィン）〕錯体、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）パラジウム錯体などが例示される。

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に発光層を有する高分子LEDであり、該発光層が本発明の錯体組成物または高分子錯体化合物を含むことを特徴とする。

20 また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

25 また、上記少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けた高分子LED；少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して平均膜厚2nm以下のバッファ層を設けた高分子LEDが挙げられる。

具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

5 (ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。

発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

10 また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

また、電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2 nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面
15 の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

さらに、電子を輸送し、かつ正孔を閉じ込めるために発光層との界面に正孔阻止層を挿入してもよい。

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を
20 勘案して適宜用いることができる。

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- 25 e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極

- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- 5 m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ が好ましい。

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポ

リピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

膜厚 2 nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED としては、陰極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED、陽極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED が挙げられる。

具体的には、例えば、以下の q) ~ a b) の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- 15 t) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- 20 x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- 25 a b) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

正孔阻止層は、電子を輸送しかつ、陽極から輸送された正孔を閉じ込める働きを有するものであり、発光層の陰極側の界面に設けられ、発光層のイオン化ポテ

ンシャルよりも大きなイオン化ポテンシャルを有する材料、例えば、バソクプロイン、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体などから構成される。

正孔阻止層の膜厚としては、例えば1 nm～100 nmであり、2 nm～50 nmが好ましい。

具体的には、例えば、以下のa c)～a n)の構造が挙げられる。

a c) 陽極／電荷注入層／発光層／正孔阻止層／陰極

a d) 陽極／発光層／正孔阻止層／電荷注入層／陰極

a e) 陽極／電荷注入層／発光層／正孔阻止層／電荷注入層／陰極

10 a f) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／陰極

a g) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電荷注入層／陰極

a h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電荷注入層／陰極

a i) 陽極／電荷注入層／発光層／正孔阻止層／電荷輸送層／陰極

a j) 陽極／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

15 a k) 陽極／電荷注入層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

a l) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電荷輸送層／陰極

a m) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

a n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

20 高分子LED作成の際に、本発明の錯体組成物、高分子錯体化合物を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インク
25 ジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光

効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

本発明の高分子LEDにおいては、発光層に本発明の錯体組成物、高分子錯体化合物以外の発光材料を混合して使用してもよい。また、本発明の高分子LEDにおいては、本発明以外の発光材料を含む発光層が、本発明の錯体組成物、高分子錯体化合物を含む発光層と積層されていてもよい。

該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサントゲン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾ

ールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）もしくはその誘導体、またはポリ（2, 5-チエニレンビニレン）もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー（Chem. Rev.）第89巻、1359頁（1989年）、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストイング法

、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

5 混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

10 正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200
15 nmである。

本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジ
20 メタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、
25 特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、

アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチ

ルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、該高分子LEDの各層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

通常、陽極および陰極からなる電極のうち少なくとも一方が透明または半透明であり、陽極側が透明または半透明であることが好ましい。

該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜（NESEAなど）や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができ、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機

絶縁材料等からなる平均膜厚 2 nm以下の層を設けてもよい。

本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、5 サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金10 の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、15 、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm~1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm~500 nmである。

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けても良く、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。20

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などをを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などをを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である25

。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

- 5 本発明の高分子発光素子は、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置または液晶表示装置のバックライトに用いることができる。

本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非
10 発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にOn/Offできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするた
15 めには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる発光材料を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは発光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動しても良い。これらの表示素子は
20 、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用
25 できる。

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ここで、ポリスチレン換算の数平均分子量は、クロロホルムを溶媒として、ゲ

ルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC：HLC-8220GPC、東ソー製もしくはSCL-10A、島津製作所製）により求めた。

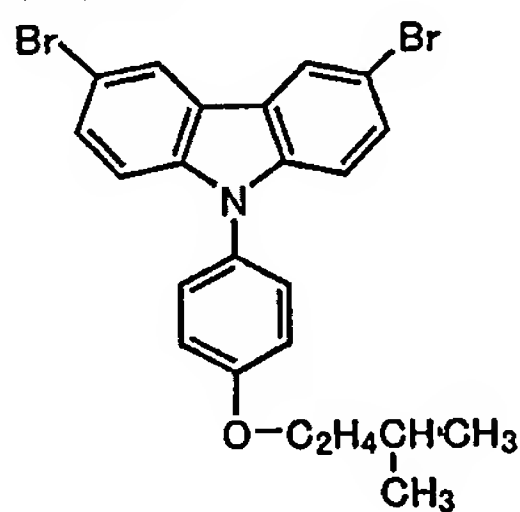
実施例 1

＜高分子化合物 1 の合成＞

- 5 化合物A 0.62g (1.3mmol) と 2, 2'-ビピリジル 0.50g (3.2mmol) を反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）40ml を加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を 1.0g (3.6mmol) 加え、60℃で
- 10 3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水 10ml / メタノール 120ml / イオン交換水 50ml 混合溶液中にそそぎ込み、約 1 時間攪拌した。次に、生成した沈殿を、ろ過することにより回収した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、2 時間減圧乾燥した。次に、この沈殿をトルエン 30mL に溶解し、1N 塩酸 30mL
- 15 を加えて 1 時間攪拌し、水層を除去して有機層に 4% アンモニア水 30mL を加え、1 時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール 150mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた高分子化合物 1 の収量は 0.14g であった。

20

化合物 A



高分子化合物 1 のポリスチレン換算の平均分子量は、 $M_n = 3.3 \times 10^3$ 、 $M_w = 7.4 \times 10^3$ であった。

調製例 1

＜錯体組成物 1 の調製＞

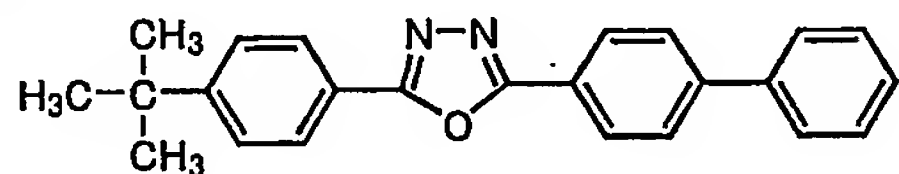
高分子化合物 1、三重項発光錯体（イリジウム錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ）2.7 mg、0.15 mg を混合した物を 0.2 ml の 1, 2-ジクロロエタンに溶解し、溶液 1 を調整した。

調製例 2

＜錯体組成物 2 の調製＞

高分子化合物 1、電子輸送性化合物（PBD）、三重項発光錯体（イリジウム錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ）各 1.8 mg、0.9 mg、0.15 mg を混合した物を 0.2 ml の 1, 2-ジクロロエタンに溶解し、溶液 2 を調整した。

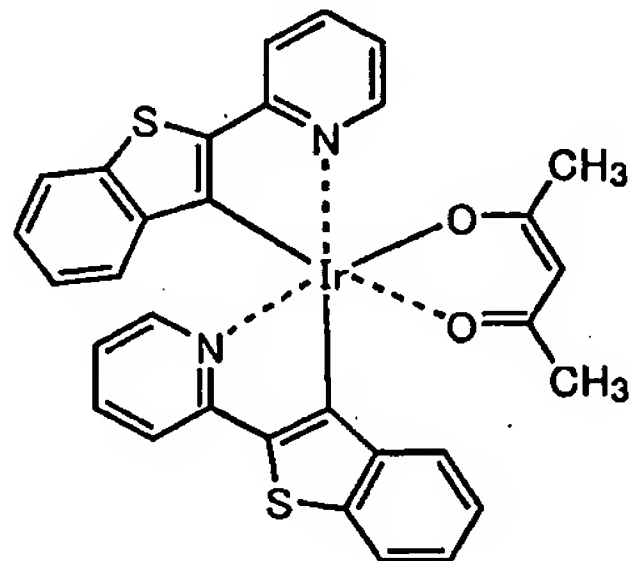
PBD



調製例 3

15 ＜錯体組成物 3 の調製＞

高分子化合物 1、三重項発光錯体（イリジウム錯体 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ）各 2.7 mg、0.15 mg を混合した物を 0.2 ml の 1, 2-ジクロロエタンに溶解し、溶液 3 を調整した。

 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 

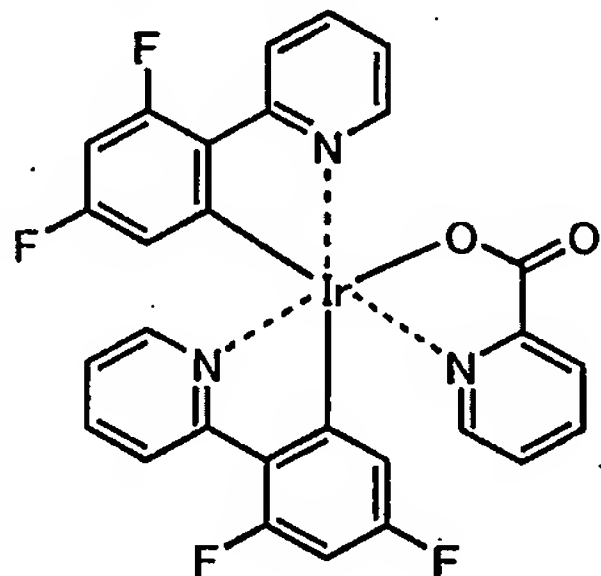
20

調製例 4

＜錯体組成物 4 の調製＞

高分子化合物 1、三重項発光錯体（イリジウム錯体 F I r (p i c)）各 2.7 mg、0.15 mg を混合した物を 0.2 ml の 1, 2-ジクロロエタンに溶解し、溶液 4 を調整した。

F I r (p i c)



実施例 2

<薄膜の作成および薄膜の PL スペクトル>

錯体組成物 1、3、4 をガラスプレートに 1000 rpm で約 40 秒間スピコートし、得られた薄膜を、減圧下一昼夜乾燥することで膜中の残存溶媒を除去した。JASCO FP-6500 spectrofluorometer で薄膜の PL スペクトルを測定したところ、図 1～3 に示すスペクトルが得られた。

実施例 3

<素子の作成および素子特性の評価>

ITO 基板（市販品。シート抵抗 $\sim 40 \Omega$ ）は界面活性剤、純水、アセトン、1, 2-ジクロロエタン、イソプロパノールで超音波洗浄を施した後、酸素プラズマ処理を行った。

得られた ITO 上に、Baytron P（BAYER 社製）を 1500 rpm で 40 秒間スピコートし、ホットプレート上 200℃ で加熱することにより、膜厚約 40 nm のバッファ層を得た。

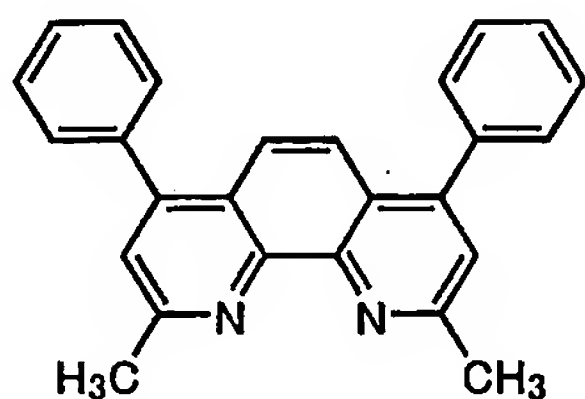
続いて溶液 1 を 3000 rpm で 40 秒間スピコートすることにより、膜厚 70 nm の発光層を積層した。

得られた積層膜を、減圧下一昼夜乾燥することで膜中の残存溶媒を除去した。

更に、真空蒸着装置により、真空度 10^{-3} Pa 以下、蒸着速度 0.4 nm/

secでBCPを蒸着し膜厚20 nmの正孔阻止層を、蒸着速度0.4 nm/secでAlq₃を蒸着し膜厚20 nmの電子輸送層を積層した。最後に、得られた有機多層膜上に金属製のマスクパターンを乗せ、銀とマグネシウムとを10:1の割合で蒸着速度0.55 nm/secで100 nmの膜厚で共蒸着し、更に、銀を蒸着速度0.2 nm/secで50 nmの膜厚で蒸着することで、面積0.025 cm²の陰極を形成して図4に示す素子構造を作成した。

BCP



得られた素子に電圧を印加することで電極面全体より510 nmにピークを持つ緑色発光が観測された。この素子の最大外部量子収率は2.5%を示し(図5)、11.8 V、1 mA/cm²で85 cd/m²、13.1 V、10 mA/cm²で515 cd/m²、および15 V、100 mA/cm²で1570 cd/m²を示した。

実施例4

<素子の作成および素子特性の評価>

溶液2を用い、同様の素子を作成したところ、この素子の最大外部量子収率は5.5%を示し(図5)、14.5 V、1 mA/cm²で175 cd/m²、18.3 V、10 mA/cm²で1730 cd/m²、および22.9 V、100 mA/cm²で11500 cd/m²を示した。

実施例5

<素子の作成および素子特性の評価>

溶液3を用い、同様の素子を作成したところ、この素子の最大外部量子収率は1.4%を示し(図6)、9 V、1 mA/cm²で9.8 cd/m²、10.5 V、10 mA/cm²で72 cd/m²、および12 V、100 mA/cm²で

510 cd/m² を示した。

実施例 6

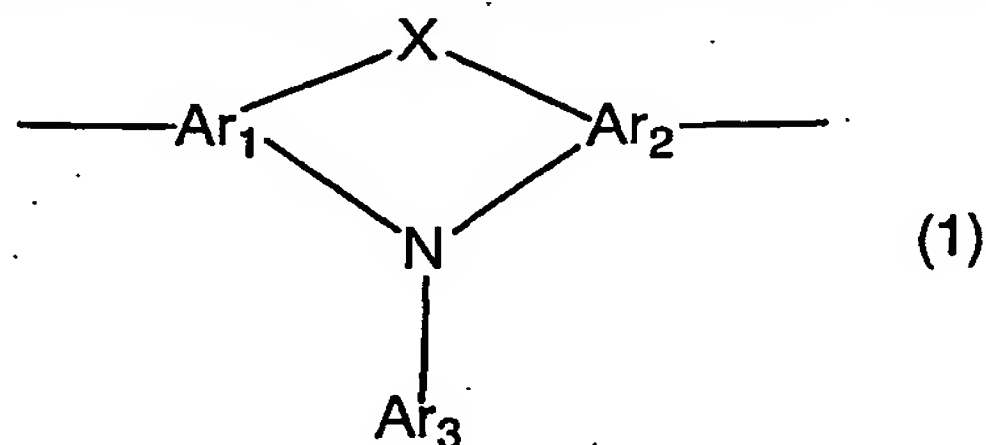
<素子の作成および素子特性の評価>

溶液 4 を用い、同様の素子を作成したところ、この素子の最大外部量子収率は
5 0.09% を示し (図 7)、11 V、1 mA/cm² で 2.2 cd/m²、12
V、10 mA/cm² で 16 cd/m²、および 13.5 V、100 mA/cm²
で 81 cd/m² を示した。

本発明の錯体組成物、高分子錯体化合物は、繰り返し単位としてカルバゾール
10 ジイル基を有する 3 重項発光材料であって、該発光材料を用いて発光素子の発光
層を成膜した場合に、該素子が所期の性能を安定的に発揮することができる。し
たがって、本発明の錯体組成物、高分子錯体化合物は高分子 LED の発光材料な
どに好適に用いることができる。

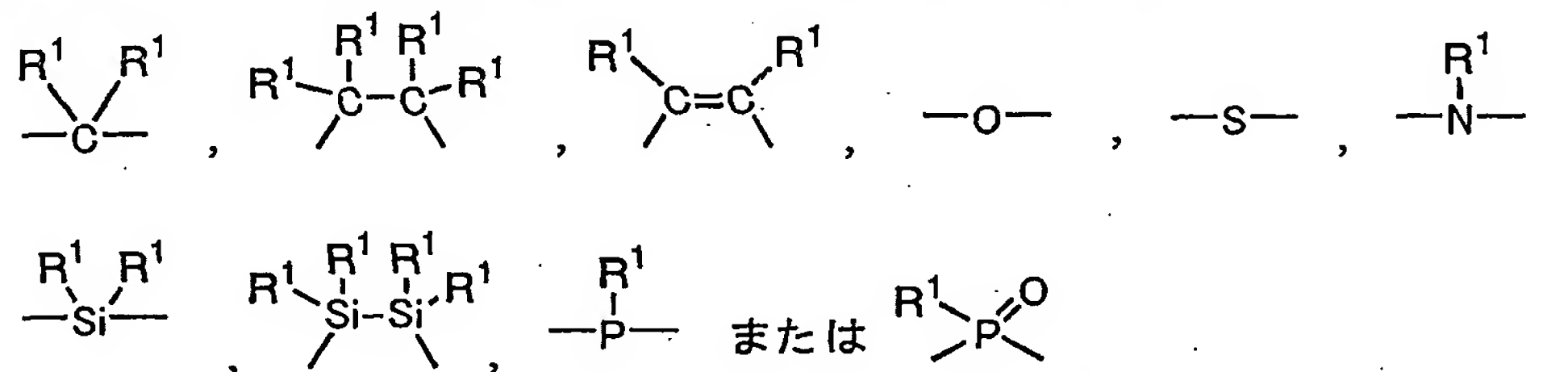
請求の範囲

1. 下式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物と3重項励起状態からの発光を示す金属錯体とを含有することを特徴とする錯体組成物



(ここで、 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ独立に3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表し、 Ar_3 は、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、該 Ar_3 は、環上にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、およびシアノ基からなる群から選ばれる基を有する。 X は単結合または連結基を表す)。

2. 連結基が、下式で表される基である請求項1記載の錯体組成物

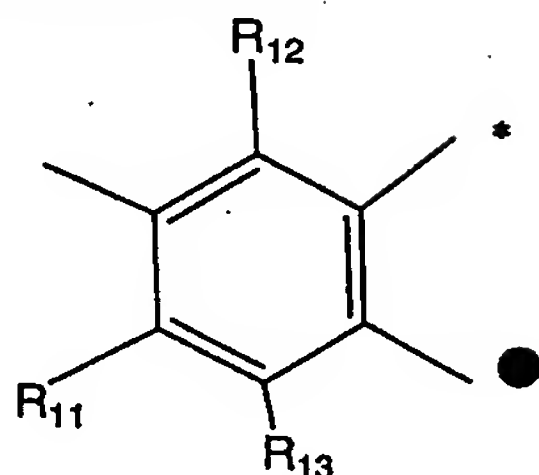


(ここで、 R^1 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシルオキシ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基またはシアノ基を表す)。

3. X が、単結合である請求項1記載の錯体組成物。

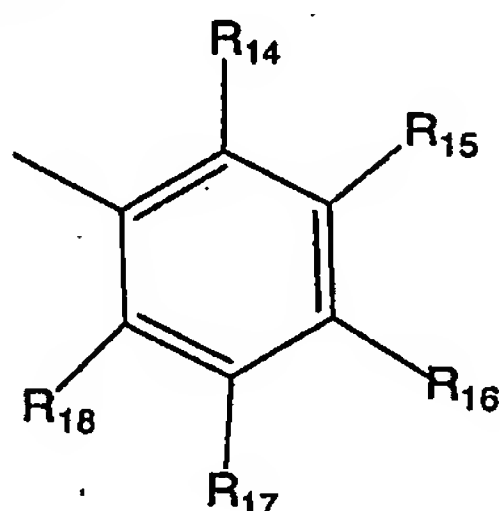
4. 3価の芳香族炭化水素基が、下式で表される基である請求項1~3のいずれか

に記載の錯体組成物



- (ここで、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基またはシアノ基を表し、*はXと結合していることを表し、●はNと結合していることを表す)。

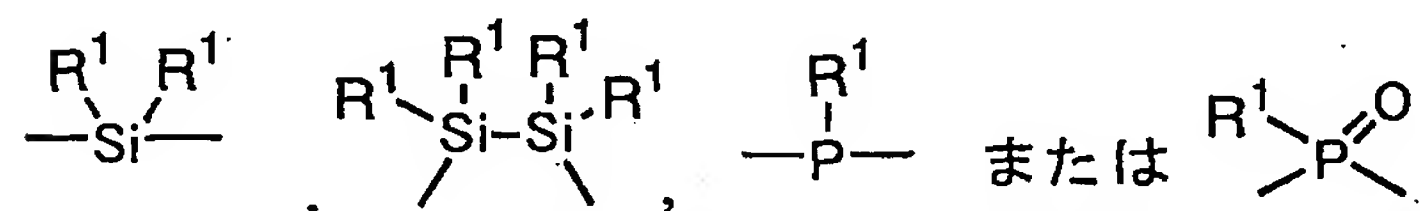
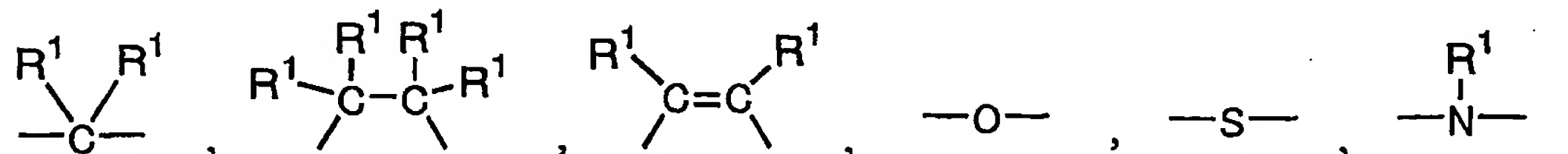
5. 芳香族炭化水素基が下式で表される基である請求項1～4のいずれかに記載の錯体組成物



- (ここで、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} および R_{18} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基またはシアノ基を表すが、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} の少なくとも一つは水素原子ではない)。
6. さらに電子輸送性化合物を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の錯体組成物。

7. 上式(1)で示される繰り返し単位と3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造とを含み、固体状態で可視の発光を有することを特徴とする高分子錯体化合物。

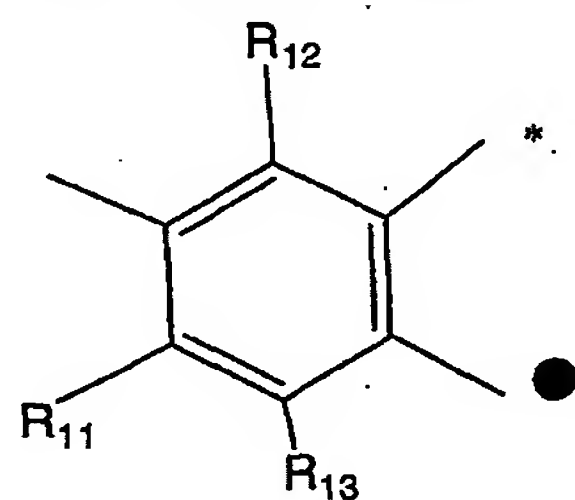
8. 連結基が、下式で表される基である請求項7記載の高分子錯体化合物



(ここで、 R^1 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシルオキシ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基またはシアノ基を表す)。

9. Xが、単結合である請求項7記載の高分子錯体化合物。

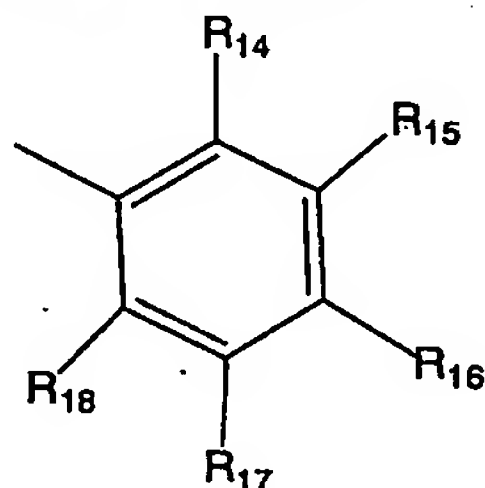
10. 3価の芳香族炭化水素基が、下式で表される基である請求項7～9のいずれかに記載の高分子錯体化合物



(ここで、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、アリールアル

ケニル基、アリールエチニル基またはシアノ基を表し、*はXと結合していることを表し、●はNと結合していることを表す）。

11. 芳香族炭化水素基が下式で表される基である請求項7～10のいずれかに記載の高分子錯体化合物



(ここで、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇およびR₁₈はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基またはシアノ基を表すが、R₁₄、R₁₅、R₁₆およびR₁₇の少なくとも一つは水素原子ではない)。

12. 陽極および陰極からなる電極間に、請求項1～6のいずれかに記載の錯体組成物または請求項7～11のいずれかに記載の高分子錯体化合物を含む層を有することを特徴とする高分子発光素子。

図 1

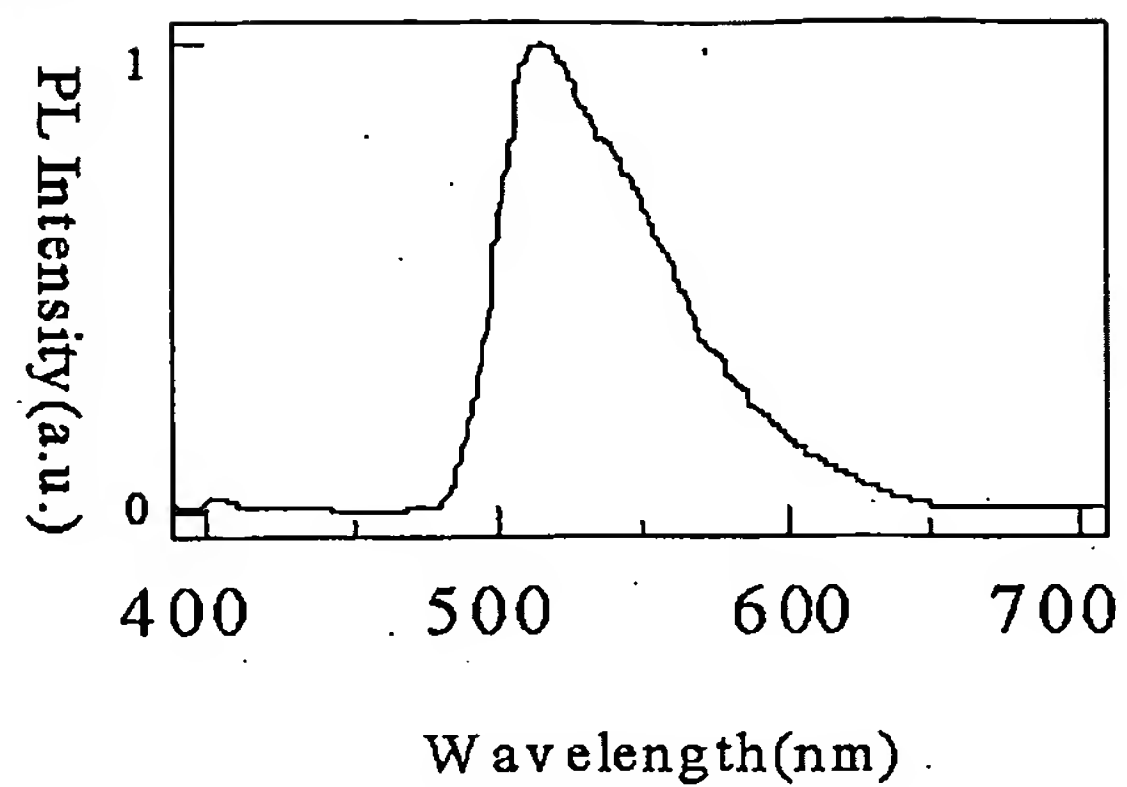


図 2

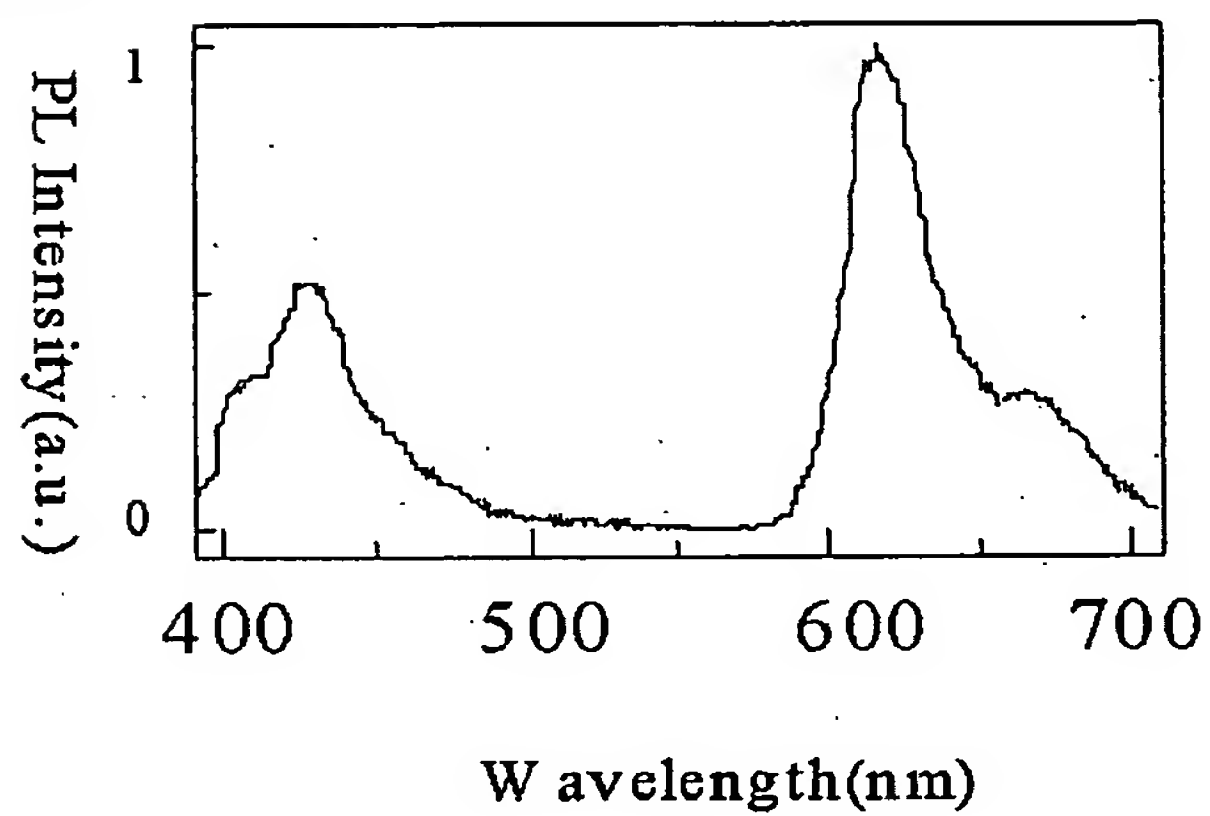


図 3

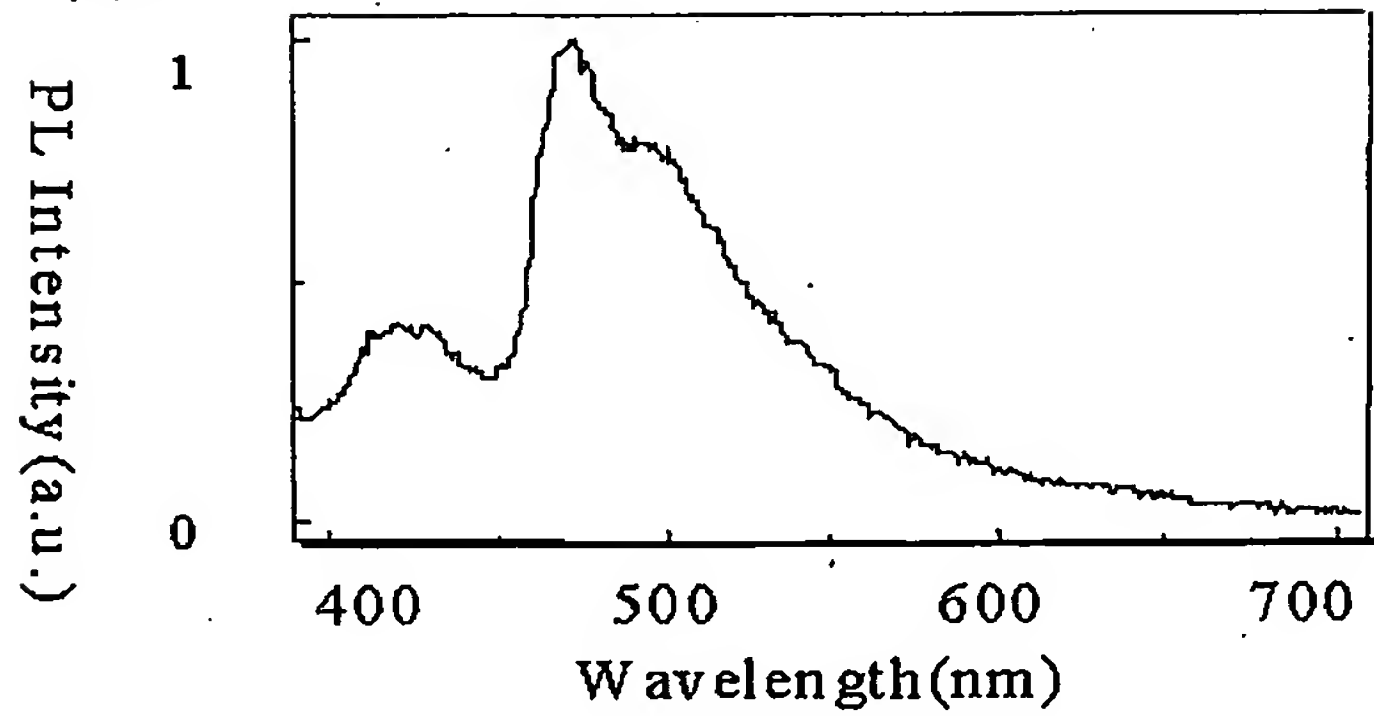


図 4

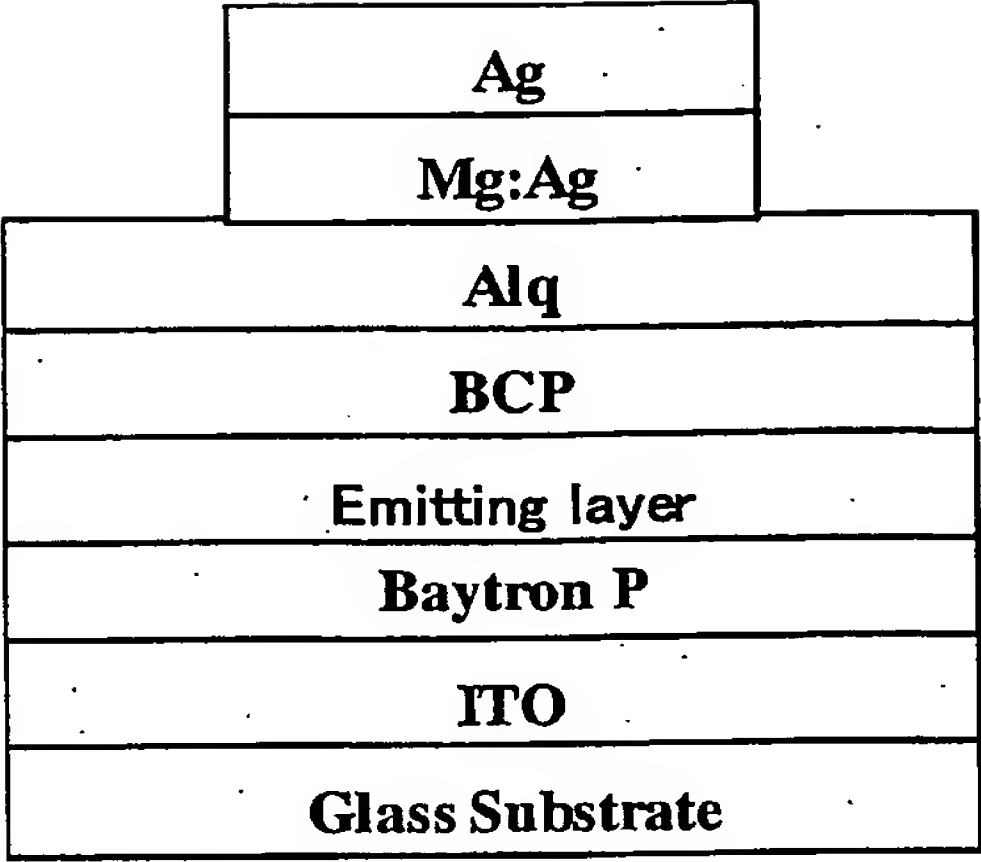


図 5

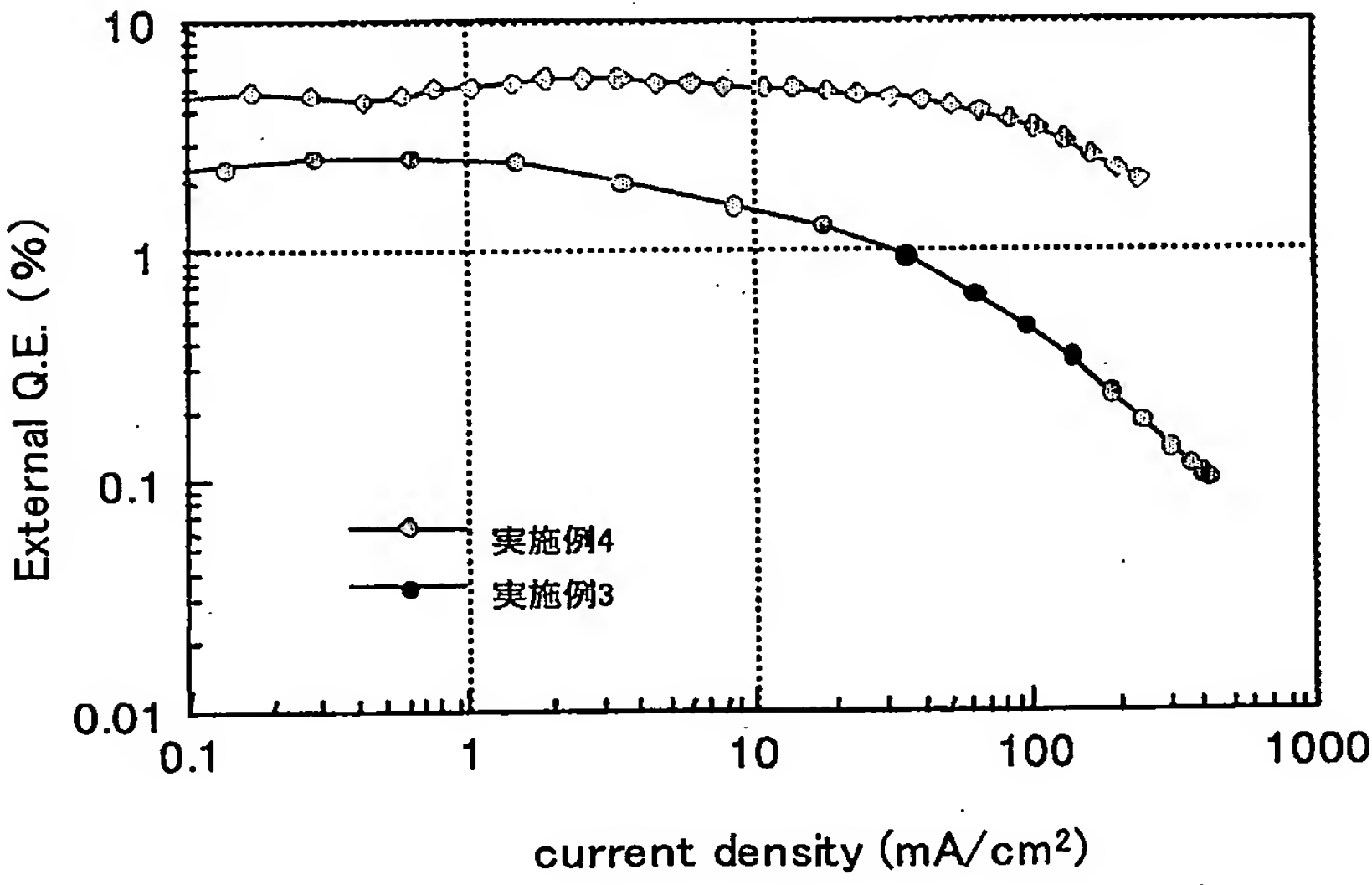


図 6

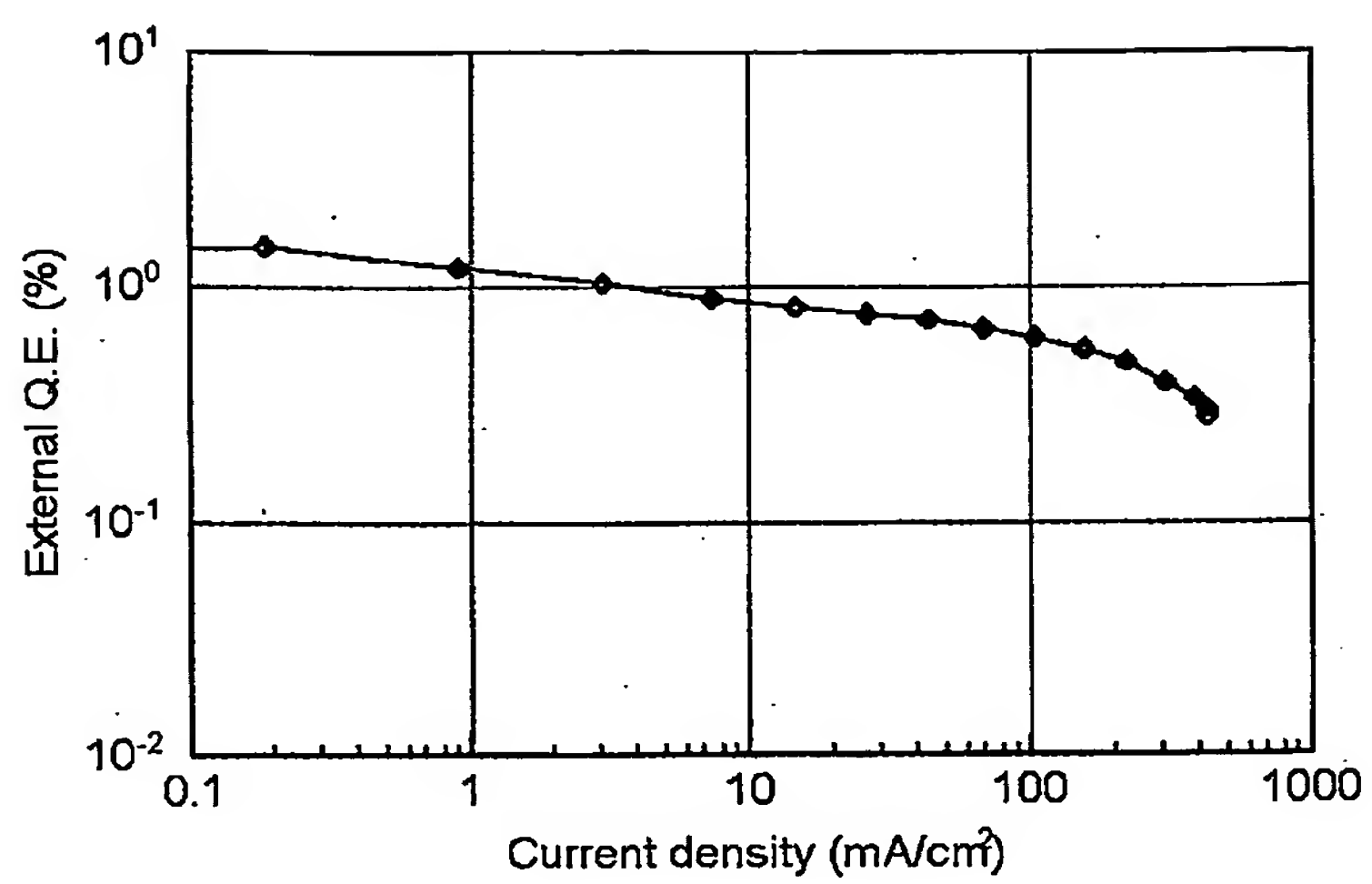
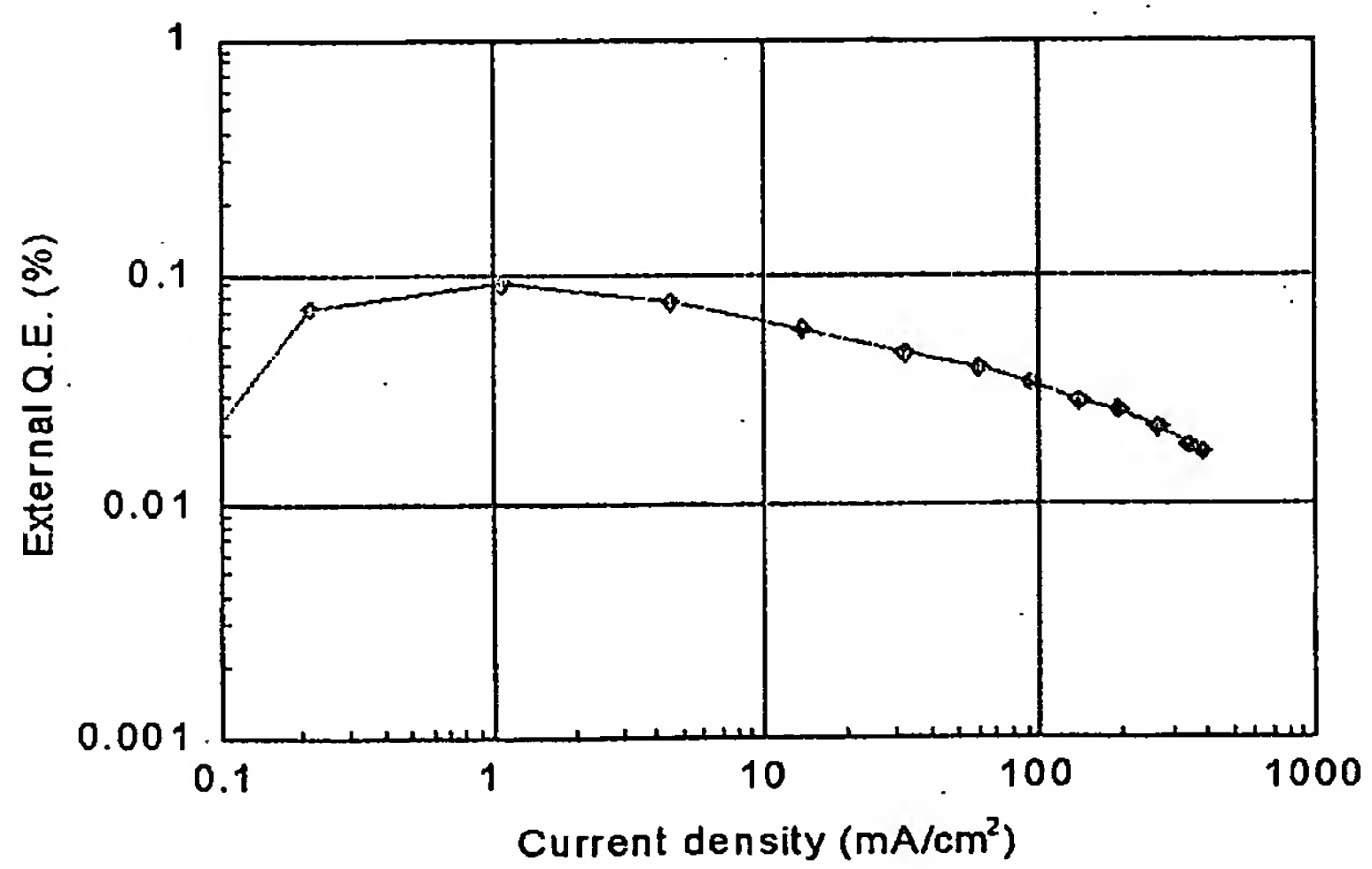


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L65/00, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L65/00, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 2002-216956 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 August, 2002 (02.08.02), Claims; Par. Nos. [0035], [0043], [0047], [0059] (Family: none) | 1, 3-12 |
| X | US 2002/0028347 A1 (Matthew L. Marrocco III, Farshad J. Motamedi), 07 March, 2002 (07.03.02), Claims; Par. Nos. [0012] to [0013], [0024] to [0032], [0053] & JP 2004-503640 A Claims; Par. Nos. [0006] to [0008], [0011] to [0015] & WO 01/96454 A1 | 1-12 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June, 2004 (29.06.04)

Date of mailing of the international search report

20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004166

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, X | JP 2003-217862 A (Honda Motor Co., Ltd.), 31 July, 2003 (31.07.03), Claims; Par. Nos. [0063] to [0079] (Family: none) | 1-12 |

| | | |
|---|---|---------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int. Cl ⁷ C08L65/00、C09K11/06、H05B33/14 | | |
| B. 調査を行った分野 | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int. Cl ⁷ C08L65/00、C09K11/06、H05B33/14 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| WPI (L) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | JP 2002-216956 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 08. 02、特許請求の範囲、【0035】、【0043】、【0047】、【0059】、(ファミリーなし) | 1、3-12 |
| X | US 2002/0028347 A1 (Matthew L. Marrocco II I, Farshad J. Motamedi)、2002. 03. 07、特許請求の範囲、[0012]-[0013]、[0024]-[0032]、[0053] & JP 2004-503640 A、特許請求の範囲、【0006】-【0008】、【0011】-【0015】 & WO 01/96454 A1 | 1-12 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー | | |
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | | |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | | |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | | |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | | |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | |
| の日の後に公表された文献 | | |
| 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | | |
| 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | | |
| 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | | |
| 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 | 29. 06. 2004 | 国際調査報告の発送日 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦 |
| | | 4 J 8215 |
| | | 電話番号 03-3581-1101 内線 6825 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| PX | JP 2003-217862 A (本田技研工業株式会社) 2003. 07. 31、特許請求の範囲、【0063】-【0079】、(ファミリーなし) | 1-12 |